

# **Untersuchungen zur Dissoziation von Wasser durch Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Felder**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig  
genehmigte

## **D I S S E R T A T I O N**

zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium*

Dr. rer. nat.

vorgelegt  
von Diplom-Physiker Jens Schneider

geboren am 21.07.1982 in Halle/Saale

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank-Dieter Kopinke  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus-Dieter Weltmann

Tag der Verleihung: 16.10.2012

Schneider, Jens

Untersuchungen zur Dissoziation von Wasser durch Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Felder

Universität Leipzig, Dissertation

108 Seiten, 88 Literaturangaben, 86 Abbildungen, 2 Anlagen

Referat:

Während die Wasserdissoziation mit der Hilfe von Gleichstrom (Wasser-Elektrolyse) einen gut untersuchten Prozess darstellt, war der Mechanismus der Wasserdissoziation durch Einwirkung hochfrequenter (HF) elektromagnetischer Felder als relativ neues Phänomen noch nicht vollständig aufgeklärt.

Für die Realisierung der Wasserdissoziation in HF-Feldern mit einer Frequenz von 13,56 MHz wurde in dieser Arbeit ein neuartiger experimenteller Aufbau verwendet, dessen Kernstück aus einem sich zwischen zwei parallelen Elektroden befindlichen Glasreaktor, der über eine Durchmesserverjüngung verfügte, bestand. Dieser Aufbau ermöglichte die Untersuchung der wässrigen Elektrolytlösung in den drei Phasen Erwärmung, Blasenbildung und Entladung mit Gasbildung. Die messbare Gasbildungsrate wurde als ein Maß für die Intensität der Wasserdissoziation gewählt. Ihre Abhängigkeit von der HF-Spannung, der HF-Leistung, der Art des Elektrolyten, der Konzentration des Elektrolyten und dem geometrischen Aufbau des Reaktors wurden untersucht.

Bei vielen Elektrolyten bestand das produzierte Gas vollständig aus Wasserstoff und Sauerstoff im molaren Verhältnis von 2 zu 1 sowie aus Wasserdampf. Für einige Elektrolyte wurden davon abweichende Verhalten hinsichtlich der Stöchiometrie beobachtet.

Das im Zusammenhang mit der Wasserdissoziation emittierte Licht wurde spektroskopisch untersucht. Es konnten angeregte OH-, H- und O-Radikale nachgewiesen werden. Dieser Befund legt nahe, dass die Wasserdissoziation durch die Wechselwirkung von hochenergetischen Elektronen mit Wassermolekülen verursacht wird. Der Versuchsaufbau ermöglichte also die Ausbildung eines nicht-thermischen Plasmas in der Gasphase im Bereich der Reaktorverjüngung.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen konnte der Verlauf des elektrischen Feldes in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration für den gewählten Versuchsaufbau modelliert werden. Das Erreichen der für die Initiierung von selbsterhaltenden Entladungen in Wasserdampf notwendigen Feldstärke von  $2,6 \text{ MV m}^{-1}$  wurde durch die Modellierung verifiziert. Modellrechnungen stehen im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus der HF-Wasserdissoziation.

Des Weiteren wurde das Anwendungspotenzial der Radikalbildung für den Abbau von Modellschadstoffen wie Perfluoroktansäure (PFOA) untersucht. Der Abbau perfluorierter Verbindungen, der bisher durch eine wenig effiziente thermische Totaloxidation erreicht werden kann, konnte mit dem Plasmaprozess erfolgreich demonstriert werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort zur Einordnung der Arbeit .....</b>	<b>1</b>
<b>Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Phänomenologische Beschreibung der Dissoziation von Wasser mittels Radiowellen .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
2.1 Nicht-thermische Plasmen .....	7
2.2 Verfahren zur Wasserstofferzeugung.....	9
2.3 Chemische Prozesse zur Schadstoffeliminierung .....	11
2.4 Hochfrequenzplasmen.....	12
2.5 Eigenschaften von Elektrolytlösungen.....	13
2.5.1 Leitfähigkeit und ohmsches Erwärmungsverhalten.....	13
2.5.2 Dielektrische Eigenschaften .....	16
<b>3 Experimentelle Grundlagen.....</b>	<b>21</b>
3.1 Experimenteller Aufbau .....	21
3.2 Charakterisierung des Phänomens durch HF-Leistung und HF-Spannung im HF-Feld .....	24
3.3 Temperaturmessung im HF-Feld .....	26
3.4 Analytische Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.....	27
3.5 Analyse der Lichtemission durch optische Emissionsspektroskopie (OES).....	28
3.6 Oszilloskopische Untersuchungen .....	29
3.7 UV/VIS-Spektroskopie .....	31
3.8 Leitfähigkeitsmessung.....	31
3.9 Verwendete Chemikalien .....	31
<b>4 Experimentelle Ergebnisse.....</b>	<b>33</b>
4.1 Phasen des Phänomens.....	33
4.1.1 Erwärmungsphase.....	33
4.1.1.1 Erwärmungsverhalten der Lösung in einem homogenen Feld .....	34
4.1.1.2 Erwärmungsverhalten der Lösung in der Verengung.....	45
4.1.2 Phase periodischer Blasenbildung .....	48
4.1.3 Phase stabiler Gasentladung und Gasbildung.....	50
4.1.3.1 Temperaturabschätzung in der Entladungszone.....	50
4.1.3.2 Charakterisierung der Gasbildung .....	52
4.1.3.2.1 Einfluss des Elektrolyten bei der gleichen Leitfähigkeit oder bei der gleichen Konzentration der Lösung.....	52



4.1.3.2.2 Einfluss des pH-Wertes .....	57
4.1.3.2.3 Einfluss der Konzentration stabiler Elektrolyte ...	59
4.1.3.2.4 Einfluss des äußeren Druckes.....	60
4.2 Charakterisierung des durch Entladungen erzeugten Lichts mittels Optischer Emissionsspektroskopie (OES) .....	61
4.3 Oszilloskopische Charakterisierung des Phänomens .....	66
4.4 Simulation des Feldverlaufes für die experimentellen Aufbauten .....	75
4.4.1 Simulation der pneumatischen Wanne .....	75
4.4.2 Simulation der Verhältnisse im Glasreaktor .....	78
4.5 Untersuchungen zum Abbau von Modellschadstoffen .....	81
4.5.1 Umsatzuntersuchungen mit Toluol.....	82
4.5.2 Umsatzuntersuchungen mit Phenol und Phenolphthalein .....	85
4.5.3 Umsatzuntersuchungen mit Tetrahydrofuran .....	86
4.5.4 Umsatzuntersuchungen mit Perfluoroktansäure .....	89
<b>5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....</b>	<b>95</b>
<b>A Erläuterungen zum Verständnis des Entladungsphänomens.....</b>	<b>101</b>
A.1 Ionenbeweglichkeiten .....	101
A.2 Bewegung von Ionen in Elektrolytlösungen .....	101
A.3 Erwärmungsverhalten der Lösung in einem Glasrohr .....	102
A.4 Erläuterungen zu den impedanzspektroskopischen Messungen .....	104
A.5 Mit der Debye-Relaxation bestimmte Fit-Parameter .....	105
A.6 Erweiterte Auswertung der OES-Spektren des bei Entladungen emittierten Lichts .....	105
<b>B Auswertung der Experimente zur Untersuchung des Einflusses von externen Feldern auf durch Nanoteilchen katalysierte chemische Reaktionen.....</b>	<b>112</b>
B.1 Konzept eines chemischen Thermometers.....	112
B.2 Versuchsbedingungen .....	115
B.3 Ergebnisse der Untersuchungen mit Pd auf Magnetit.....	116
B.4 Ergebnisse der Untersuchungen mit reinen Pd-Nanoteilchen.....	118
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>121</b>

# Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Erklärung	Einheit
$A_{\text{Kat,X}}$	Aktivität eines Katalysators X	$\text{l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$E_{\text{A}}$	Aktivierungsenergie eines Katalysators	$\text{kJ mol}^{-1}$
$f_{\text{A}}$	mittlerer Aktivitätskoeffizient	1
$N$	Anzahl von Teilchen	1
$W$	Arbeit	J
$\dot{T}$	(adiabatische) Aufheizrate	$\text{K min}^{-1}$
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante (Teilchenanzahl pro Mol)	$\text{mol}^{-1}$
$a$	Beschleunigung	$\text{m s}^{-2}$
$u_{\pm}$	Beweglichkeit von Anionen (-) oder Kationen (+)	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
$k_{\text{B}}$	Boltzmann-Konstante	$\text{J K}^{-1}$
$k_{\text{absolut}}$	(oberflächennormalisierte) Bruttoreaktionskonstante einer chemischen Reaktion	$\text{m s}^{-1}$
$\rho$	Dichte eines Mediums	$\text{kg m}^{-3}$
$\epsilon_{\text{r}}$	(komplexe) Dielektrizitätskonstante bzw. Permittivität eines Mediums	1
$\epsilon'_{\text{r}}$	Realteil der Dielektrizitätskonstante	1
$\epsilon_{\text{r}}^{\infty}$	Realteil der Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen jenseits der Relaxationsfrequenz	1
$\epsilon_{\text{r,stat}}$	Realteil der Dielektrizitätskonstante bei niedrigen Frequenzen diesseits der Relaxationsfrequenz	1
$\epsilon''_{\text{r}}$	Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante	1
$\epsilon_{\text{min}}$	Minimum des Realteils der Dielektrizitätskonstante im Bereich der Debye-Falkenhagen-Relaxationsfrequenz	1
$\alpha$	Dissoziationsgrad eines Stoffes in Lösung	1
$p$	Druck	bar
$d$	Durchmesser	m
$e$	Elementarladung	C
$F$	Faraday-Konstante	$\text{C mol}^{-1}$
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante bzw. Permittivität des Vakuums	$\text{A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$E$	elektrische Feldstärke	$\text{V m}^{-1}$
$E_0$	Maximum der Feldstärke	$\text{V m}^{-1}$
$\langle E \rangle$	zeitlicher Mittelwert der Feldstärke	$\text{V m}^{-1}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$f$	Frequenz	Hz
$R$	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Q$	Gesamtladung	C
$v_{\text{c}}$	Geschwindigkeit des Lichts	$\text{m s}^{-1}$
$v_{\text{stat}}$	stationäre Geschwindigkeit eines geladenen Teilchens in Lösung	$\text{m s}^{-1}$
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit einer chemischen Reaktion	min

$K_H$	Henry-Koeffizient	$\text{mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$Z$	Impedanz einer Messanordnung	$\Omega$
$C$	Kapazität eines Kondensators bzw. eines als Kondensator betrachteten Mediums	F
$S_{\text{NT}}$	geometrische spezifische Katalysatoroberfläche	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
$F_a$	beschleunigende Kraft (auf ein Ion)	N
$c$	molare oder massenbezogene Konzentration	$\text{mol l}^{-1} \text{ (M)}$ oder Ma.-%
$n_m$	molale Konzentration (Stoffmenge des gelösten Stoffes pro Masse des Lösungsmittels)	$\text{mol kg}^{-1}$
$\omega$	Kreisfrequenz	Hz
$\omega_{\text{DF}}$	Kreisfrequenz der Debye-Falkenhagen-Relaxation	Hz
$q$	elektrische Ladung eines Teilchens	C
$z$	Ladungszahl	1
$P$	elektrische oder thermische Leistung	W
$\Lambda_\infty$	molare spezifische Leitfähigkeit einer Lösung bei unendlicher Verdünnung	$\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit	$\text{S m}^{-1}$
$m$	Masse	kg
$M$	molare Masse	$\text{g mol}^{-1}$
$x_X$	Masseanteil des aktiven Katalysatormaterials an der Gesamtmasse der NT	1
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg min}^{-1}$
$O_{\text{NT}}$	geometrische Oberfläche eines Nanoteilchens	$\text{m}^2$
$p_G$	Partialdruck (Dampfdruck) eines Stoffes in der Gasphase	bar
$T_P$	Periodendauer	s
$\varphi$	Phasenwinkel bzw. Phasenverschiebung zwischen Spannung und Stromstärke	°
$\Phi$	elektrisches Potenzial	V
$r_{\text{hyd}}$	hydrodynamischer Radius eines Ions in Lösung	m
$F_R$	hydrodynamische Reibungskraft	N
$\tau$	Relaxationszeit von Wassermolekülen (Dipolen)	s
$\tau_{\text{DF}}$	Relaxationszeit der Ionenatmosphäre bei der Debye-Falkenhagen-Relaxation	s
$U$	elektrische Spannung	V
$\Delta H_B$	Standardbildungsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	mol
$k_T$	Stofftransportkoeffizient	$\text{m s}^{-1}$
$j$	elektrische Stromdichte	$\text{A m}^{-2}$
$I$	elektrische Stromstärke	A
$T$	absolute Temperatur	K
$\vartheta$	Temperatur	°C
$\eta$	Viskosität	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$V$	Volumen	l

$\dot{V}$	Volumenstrom oder Gasbildungsrate	ml min <sup>-1</sup>
$c_{\text{Wärme}}$	spezifische Wärmekapazität eines Mediums	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\alpha_{\text{Wärme}}$	Wärmeübergangskoeffizient	W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$s$	Weg	m
$\lambda$	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung	m
$R$	elektrischer Widerstand	$\Omega$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	J s
$w$	Wirkungsquerschnitt	m <sup>2</sup>
$q_{\text{Dampf}}$	spezifische Verdampfungswärme	kJ kg <sup>-1</sup>
$t$	Zeit	s





## Vorwort zur Einordnung der Arbeit

Die Arbeit basiert auf einer Reihe von im Department Technische Umweltchemie (TU-CHEM) des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung – UFZ bestehenden Erfahrungen auf den Gebieten der Oxidation und Reduktion von Schadstoffen in Wasser, des Einsatzes von Nanopartikeln als Sorbenzien und Reagenzien und insbesondere zur Anwendung von Radiowellen (RW) zur Erwärmung von unterschiedlichen festen Stoffen wie Katalysatoren, Adsorbenzien oder kontaminierten Böden.

Der Hauptteil dieser Dissertationsschrift diskutiert das Phänomen der durch die Einstrahlung von hochfrequenten Wechselspannungen in Elektrolytlösungen verursachten Wasserdissoziation, wie in der nachfolgenden Einleitung erläutert wird. Ein Nebenteil der Arbeit geht auf die bisher unverstandenen Wechselwirkungen von Nanoteilchen (NT) mit externen Feldern und den potenziellen Nutzen von NT für die Katalyse oder auch die Krebstherapie ein. Diese Gliederung der Arbeit war durch ihre Einbindung in die Graduiertenschule BuildMoNa der Universität Leipzig motiviert.

Es wäre grundsätzlich wünschenswert, durch die selektive Steuerung der Temperatur von katalytisch aktiven NT Einfluss auf die Geschwindigkeit der von ihnen katalysierten chemischen Reaktionen nehmen zu können und so unter Umständen bifunktionelle Reaktionen, bei den katalytisch aktive Zentren des Trägers eine Rolle spielen, auf zwei verschiedenen Temperaturniveaus ablaufen zu lassen. Auch wäre eine selektive Erhitzung von katalytisch aktiven und inerten NT in wässriger Lösung aus Energieeffizienzgründen wünschenswert. Für eine selektive Erwärmung oder Aktivierung kann man sich prinzipiell der Verfahren auf der Basis von Ultraschall, Mikrowellen und Radiowellen bedienen, welche unter dem Begriff des ‚nicht-klassischen‘ Energieeintrages zusammengefasst werden.

Die Ergebnisse von Literaturstudien vor allem aus dem Bereich der Medizin zur Erwärmung von NT-Suspensionen mit RW sind zum Teil recht widersprüchlich. So gab es Untersuchungen von Arbeitsgruppen, die metallische NT in wässriger Suspension als Absorber von RW genutzt haben [1,2]. Durch neuere Experimente [3], in welchen kolloidale Gold-NT mit unterschiedlichen Partikelgrößen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Erhitzung einer Suspension in einem RW-Feld mit der Frequenz 13,56 MHz untersucht wurden, konnte hingegen nachgewiesen werden, dass die Gold-NT nicht signifikant zur Erwärmung beitragen und dass die Energieabsorption proportional zur Ionenkonzentration bzw. Leitfähigkeit war, die sich aus der unvollständigen Umwandlung von Ausgangsionen in NT ergab.

Um diesem Sachverhalt nachzugehen, wurden Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall, Radio- und Mikrowellen auf an Palladium-NT katalysierte chemische Reaktionen in wässriger Lösung durchgeführt. Die Charakterisierung des Systems erfolgte dabei nicht durch die Messung der makroskopischen Temperatur der NT-Suspension, sondern es kam ein sogenanntes chemisches Thermometer zur Charakterisierung der Temperatur der NT selbst zum Einsatz. Diese Methode basiert auf der bekannten Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion. Damit wurde im Gegensatz zu den schon erwähnten Studien in der Literatur die eigentlich aussagekräftige Größe für eine selektive Erwärmung von NT in Suspensionen be-

stimmt – die Oberflächentemperatur der NT. Dabei wurden zum Teil widersprüchliche Ergebnisse erhalten, die jedoch übereinstimmend keine positive Wirkung in dem Sinne zeigten, dass die untersuchten Reaktionen unter dem Einfluss von Ultraschall, Radio- und Mikrowellen beschleunigt wurden. Eine selektive Überhitzung von NT war somit für keine der genannten Verfahren nachweisbar.

Eine detaillierte Zusammenfassung der Methodik des chemischen Thermometers und der erhaltenen Ergebnisse ist im Anhang B zu finden. Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es keine signifikante Absorption von Radiowellen durch die eingesetzten NT gibt, bzw., dass der Wärmeübergang von den NT zum Wasser so schnell verläuft, dass sich eine isotherme Temperaturverteilung in der Suspension einstellt und somit keine nachweisbare Überhitzung der NT verbleibt. Dieser Befund trifft gleichermaßen auf metallische NT (Pd) und Metalloxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zu.



# Einleitung

Im Fokus dieser Arbeit steht das Phänomen der mit hochfrequenten elektromagnetischen Wellen (im Radiowellen-Bereich) induzierten Wasserspaltung in Elektrolytlösungen, welches von Kanzius in ähnlicher Weise erstmalig gefunden und in einer Publikation [4] vorgestellt wurde. Kanzius hatte versucht, eine Krebstherapie zu entwickeln [5], bei der Nanoteilchen (NT), die sich primär an Zellkerne von Krebszellen anlagern, durch Radiowellen (RW) erhitzt werden, um so Krebszellen gezielt thermisch abzutöten. Bei seinen Untersuchungen wurden unter anderem Salzlösungen in einem Reagenzglas einem RW-Feld ausgesetzt. Es kam dabei zur spontanen Ausbildung einer Flamme über der Wasseroberfläche. Durch einen bisher ungeklärten Mechanismus hatten die RW offenbar Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten und dieses Knallgas zum Zünden gebracht. Unter günstigen Bedingungen konnte so eine permanente Flamme über der Wasseroberfläche erzeugt werden, wobei für dieses Phänomen der Begriff „Burning Water“ eingeführt wurde. Kanzius erklärte die Wasserdissoziation und Knallgasbildung durch eine direkte Einwirkung der RW auf Wassermoleküle in der flüssigen Phase [4]. Obwohl die dargestellten Untersuchungen den Anstoß zu dieser Arbeit gaben, kann aufgrund fehlender Detailinformationen nach wie vor nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die hier untersuchten Effekte mit denen des Kanzius-Experiments identisch sind. Auch unterscheidet sich die in dieser Arbeit entwickelte Hypothese für das Phänomen wesentlich von der einer direkten Einwirkung auf die Wassermoleküle in der Flüssigphase, wie sie von Kanzius [4] postuliert wurde.

Ziele dieser Promotion waren zum einen die Aufklärung der Randbedingungen und des Mechanismus, die zur Wasserspaltung führen, und zum anderen die Identifizierung von Anwendungsmöglichkeiten. Als potenzielle Applikationsoptionen der mit RW induzierten Wasserdissoziation wurden im Rahmen dieser Promotionsarbeit die Wasserstoffbildung, der Abbau von organischen Schadstoffen in wässrigen Lösungen und die Überhitzung von NT in diesen Systemen untersucht.

Reaktoren, in denen Wasserstoff und Sauerstoff durch Wasserspaltung bei niedrigen Temperaturen gebildet werden, sind mit Verweis auf Elektrolysezellen Stand der Technik [6] und in Bezug auf Hochspannungs- und Hochfrequenz(HF)-Entladungen in Elektrolytlösungen [7,8] seit mehreren Jahren intensiv beforscht. Das qualitativ Neue an der technischen Umsetzung bei den Kanzius-Experimenten und bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Promotionsarbeit besteht darin, dass die HF-Elektroden nicht in direktem Kontakt mit der Elektrolytlösung stehen. Im Unterschied zu dem beschriebenen offenen Reaktor von Kanzius wurde im Rahmen der Arbeit ein geschlossenes System entwickelt, in welchem die Wasserdissoziation in einer bestimmten Zone in der wässrigen Phase stattfindet, eine Knallgasreaktion vermieden wird und die entstehenden Gase gesammelt werden können.

Es konnte ein Modell entwickelt werden, welches prinzipiell das Auftreten der Entladung und die Form der mit der Wasserspaltung einhergehenden Leuchterscheinungen erklären kann. Mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (OES) konnten einzelne Primärprozesse der Wasserstoff- und Sauerstoffbildung identifiziert werden.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Abschätzung des Anwendungspotenzials wurden an Hand des Kriteriums der Wasserstoffbildung die verschiedenen Reaktionsbedingun-

gen wie HF-Leistung, HF-Spannung, Art des Elektrolyten, Leitfähigkeit des Elektrolyten, pH-Wert und Druck variiert. Des Weiteren wurden wässrige Elektrolytlösungen mit Modellsubstanzen versetzt und deren Umsetzung während der RW-induzierten Wasserdissoziation hinsichtlich ihrer Reaktivität für Oxidations- und Reduktionsreaktionen untersucht.

# 1 Phänomenologische Beschreibung der Dissoziation von Wasser mittels Radiowellen

Die Dissoziation von Wasser durch Entladungen in Wasser bzw. wässrigen Lösungen ist grundsätzlich ein bekanntes Phänomen, wie im Abschnitt 2.1 beschrieben wird. Im Rahmen dieser Promotion konnte jedoch im Department TUCHEM des UFZ ein neuartiger Reaktortyp entwickelt werden (siehe Abschnitt 3.1), welcher eine Entladung in einem elektromagnetischen HF-Feld ohne direkten Kontakt mit den Elektroden ermöglicht. Dabei wurde eine wässrige Elektrolytlösung in einem Glasreaktor zwischen zwei

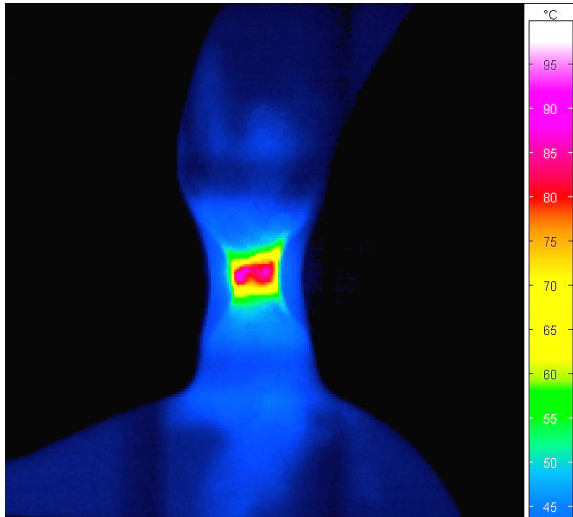


Abbildung 1.1: IR-Bild der Verengung in der Erwärmungsphase

der Verengung. Die Lösung in den restlichen Teilen des Reaktors zeigte eine deutlich geringere Aufheizrate.

Plattenelektroden einem elektrischen Feld ausgesetzt, so dass in der Lösung ein elektrischer Potenzialabfall erfolgte. An einer Stelle im zylindrischen Glasreaktor außerhalb des Bereichs der Plattenelektroden wurde der Querschnitt im Durchmesser vermindert, so dass eine Verengung entstand. Aufnahmen mit einer Thermokamera während der Behandlung der Lösung offenbarten eine selektive Erwärmung der Lösung in der Verengung, wie in der nebenstehenden Abbildung 1.1 zu sehen ist. Es kam somit zu einer lokal erhöhten spezifischen Absorption der HF-Energie und einer bevorzugten Erwärmung der Lösung in

Erreichte die Temperatur der Lösung in der Verengung die Siedetemperatur, kam es dort zur periodischen Blasenbildung durch Wasserverdampfung. Es konnte dann schließlich ein Zustand eingestellt werden, bei dem eine Wasserdampfblase permanent in der Verengung vorhanden war. Bei ausreichend hoher Spannung und Elektrolytkonzentration konnten ringförmige Entladungen im Gebiet der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase initiiert werden. Abbildung 1.2 gewährt einen Eindruck solcher Entladungen in zwei unterschiedlichen Glasreaktoren, die mit einer 5 Ma.-% NaCl- bzw. mit einer 2 Ma.-% HCl-Lösung gefüllt waren. Da die dem Natrium zuzuordnenden Emissionslinien besonders intensiv sind, verursachen Entladungen in Natrium enthaltenden Elektrolytlösungen ein besonders starkes gelbes Leuchten.

Das Auftreten dieser Licht emittierenden Entladungen ging stets mit der Bildung von Gasblasen einher, die im Glasreaktor aufstiegen und im Gegensatz zu den Wasserdampfblasen nach einer Kondensationsstufe aufgefangen werden konnten. Mit NaCl

oder HCl als Elektrolyt in der Lösung bestanden diese Gasblasen nach der Wasserdampfkondensation vollständig aus  $H_2$  und  $O_2$  im molaren Verhältnis von 2 zu 1. Demzufolge fand die Dissoziation von Wasser simultan mit dem Auftreten von Entladungen statt.

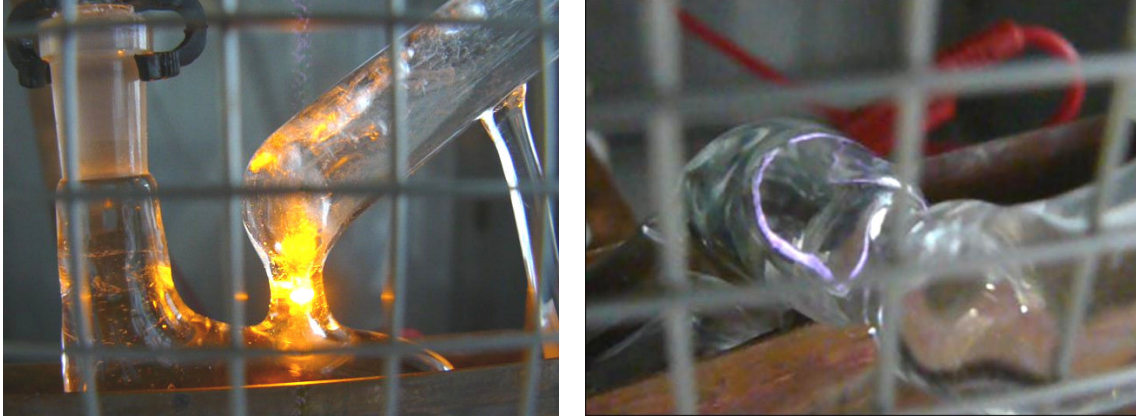


Abbildung 1.2: Entladungen in NaCl- (links) und HCl-Lösungen (rechts) in zwei unterschiedlich geformten Glasreaktoren

Ein analoges Entladungsphänomen ist nach unserem Kenntnisstand in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben. Deshalb war es eine spannende Aufgabe, dieses Phänomen zu charakterisieren und mit ähnlichen Erscheinungen zu vergleichen. Im folgenden Kapitel wird auf den Stand der Technik, soweit er zur Beurteilung des Phänomens und ebenfalls zur Abschätzung potenzieller Anwendungsoptionen erforderlich ist, eingegangen.

## 2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen

Die Aufklärung und die Bewertung potenzieller Anwendungsmöglichkeiten des in dieser Arbeit untersuchten Phänomens berühren mehrere Technologiebereiche, so dass in diesem Abschnitt die wichtigsten Grundlagen vorgestellt werden sollen. Da es, wie schon im Abschnitt 1 angedeutet, zur Ausbildung eines Plasmas in der Verengung der verwendeten Glasreaktoren kommt, wird im Abschnitt 2.1 kurz auf Plasmen, speziell nicht-thermische Plasmen, eingegangen. Zur Bewertung des Plasmas und zur Einordnung potenzieller Anwendungsmöglichkeiten ist es sinnvoll, Verfahren zur Wasserstofferzeugung (Abschnitt 2.2) und technisch genutzte oxidative und reduktive Abbauprozesse (Abschnitt 2.3) zu betrachten. Im Abschnitt 2.4 wird speziell auf HF-Plasmen eingegangen. Abschließend werden spezielle Eigenschaften von Elektrolytlösungen im Abschnitt 2.5 erläutert, die bei der theoretischen Betrachtung der Erzeugung von Entladungen relevant sind.

### 2.1 Nicht-thermische Plasmen

Neben den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig kann der Plasmazustand als ein vierter Aggregatzustand der Materie aufgefasst werden. Unter einem Plasma versteht man ein wenigstens teilweise ionisiertes Gas, welches ein von üblichen Gasen stark abweichendes Verhalten zeigt [9,10]. Bei ausreichend hohen Temperaturen von mehreren 1000 K kommt es spontan zur Stoßionisation von Teilchen, wodurch positive Ionen und freie Elektronen entstehen. Dabei handelt es sich um ein **thermisches Plasma**, bei dem alle Teilchen im **thermodynamischen Gleichgewicht** miteinander stehen. Demgegenüber gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, auch bei niedrigeren Temperaturen der Atome und Moleküle einen Plasmazustand in einem Gas zu realisieren. Dabei handelt es sich definitionsgemäß um **nicht-thermische Plasmen** oder auch **Ungleichgewichtsplasmen**, bei denen die schweren Teilchen (neutrale Atome und Moleküle sowie Ionen) auf einem niedrigen Temperaturniveau verharren, während die freien Elektronen über sehr hohe Energien verfügen (typischerweise mehrere Elektronenvolt, entsprechend mehrere 10000 K).

Zur Erzeugung nicht-thermischer Plasmen muss gezielt Energie auf neutrale Gasteilchen übertragen werden, um freie Ladungsträger zu erzeugen, was mit Hilfe von Elektronen (Elektronenstoßionisation), Photonen (Photoionisation) oder anderen Teilchen mit ausreichend hoher Energie möglich ist. Einen Überblick über diese Thematik liefern [7,11]. Am häufigsten werden elektrische Felder für die Erzeugung von Niedertemperaturplasmen in neutralen Gasen eingesetzt. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass durch die stets vorhandene kosmische Strahlung freie Elektronen und Ionen in einem beliebigen materiegefüllten Raumvolumen vorhanden sind und die Elektronen bei genügend hohen Feldstärken so stark beschleunigt werden, dass es bei einem Stoß mit einem Neutralteilchen zur Ionisation und Bildung eines zusätzlichen Elektrons kommt. Man spricht hier auch von der Ausbildung von Elektronenlawinen. Im Verlauf der Ausbildung der Elektronenlawinen finden neben Ionisationsprozessen eine Vielzahl anderer

Elementarprozesse wie Rotations- und Vibrationsanregungen von Gasmolekülen sowie dissoziative Elektronenanlagerung und dissoziative Anregung statt, welche in aller Regel Elektronen-induziert sind. Eine Auflistung der wichtigsten Primärprozesse ist in der Tabelle 2.1 aus [11] gegeben.

Es gibt verschiedene Arten der Anregung von Plasmen. Die **Hauptarten der Plasmaerzeugung mittels elektromagnetischer Felder** unterteilen sich nach [7] in:

- Gleichstromentladungen,
- niederfrequente (50 Hz) Wechselstromentladungen,
- gepulste Gleich- und Wechselstromentladungen,
- hochfrequente Wechselstromentladungen (Radio- und Mikrowellenentladungen).

Da die Initiierung der Wasserdissoziation in dieser Arbeit mittels RW erfolgte, werden im Abschnitt 2.4 weitere Details für diesen Frequenzbereich erläutert.

Die Erzeugung von Entladungen in wässrigen Lösungen ist nicht neu. Es konnten zum Beispiel durch Anlegen einer gepulsten Gleichspannung an Elektroden in zwei Elektrolytlösungsbehältern, welche durch eine dünne Glaskapillare verbunden waren, Wasserdampfblasen und Entladungen in diesen Kapillaren erzeugt werden [12,13]. Des Weiteren gibt es einige wenige Untersuchungen zu HF-Plasmen in Wasser, wobei hier sehr dünne Nadelelektroden in direktem Kontakt zur Lösung zur Anwendung kommen [8,14]. Bei diesen Phänomenen konnte die Bildung von OH-Radikalen nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrische Entladungen in wässrigen Elektrolytlösungen wurde in der Literatur schon beschrieben [15]. Dabei wurden aber molare Verhältnisse von Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff von 4 zu 2 zu 1 gefunden. In allen diesen Arbeiten wurden die für die Entladung erforderlichen Feldstärken in der wässrigen Lösung entweder durch Verwendung von Kapillaren, Diaphragmen zwischen den Elektroden oder durch Einbau von Nadelelektroden erreicht [16].

Ähnlich dem Prinzip der Entladungen in Kapillaren wurde in den in dieser Arbeit verwendeten Reaktorsystemen durch Hinzufügen einer Verengung im koaxialen Glasreaktor ein von den Elektroden verlagerter Entladungspunkt geschaffen. Im Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen Reaktorsystemen befinden sich aber die Elektroden außerhalb der Elektrolytlösung, weshalb in diesem Sinne von einem elektrodenlosen System gesprochen werden kann.

Prozessart	Prozess	Reaktionsschema
Elektron-Molekül-Reaktionen	Elastischer Stoß	$A_2 + e^- \rightarrow A_2 + e^-$
	Anregung	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^* + e^-$
	Anlagerung	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^-$
	Abspaltung	$A_2^- + e^- \rightarrow A_2 + 2 e^-$
	Dissoziation	$A_2 + e^- \rightarrow 2 A + e^-$
	Ionisation	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^+ + 2 e^-$
	Rekombination	$A_2^+ + e^- \rightarrow A_2$
Atom-Molekül-Reaktionen	Penning Dissoziation	$M^* + A_2 \rightarrow 2 A + M$
	Penning Ionisation	$M^* + A_2 \rightarrow M + A_2^+ + e^-$
	Ladungs- und Energieaustauschreaktionen	$A^{(+,*,*)} + B \rightarrow A + B^{(+,*,*)}$
	Ionenrekombination	$A^+ + B^- \rightarrow AB$
	Radikalische Rekombination	$A^\bullet + B^\bullet (+ M) \rightarrow AB (+ M)$
Spaltung	Elektronen-induzierte Spaltung	$AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$
	Spaltung durch angeregte Atome	$A^* + B_2 \rightarrow AB + B$
Synthese	Elektronen induzierte Synthese	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	atomare Synthese	$A^* + B \rightarrow AB$
		$A + B \rightarrow AB$
Strahlungsübergänge	Photonenanregung	$A + hf \rightarrow A^*$
	Photonenabstrahlung	$A^* \rightarrow A + hf$
Strahlungsloses Quenching und strahlungsloser Zerfall	Quenching	$A^* + M \rightarrow A + M$
	Zerfall	$AB^* (+ M) \rightarrow A^{(*)} + B^{(*)} (+ M)$

Tabelle 2.1: Wichtigste Elementarprozesse in einem Plasma in Luft ( $e^-$  – Elektron;  $A_2$  – Molekül; A, B, M – Atom oder Molekül,  $(+,* ,*)$  – geladen, angeregt oder radikalisch)

## 2.2 Verfahren zur Wasserstofferzeugung

Die hier kurz vorgestellten Verfahren werden ausführlicher in der Überblicksarbeit [6] erläutert. Als Edukte für die Wasserstofferzeugung kommen sinnvollerweise nur wasserstoffreiche Stoffe in Frage. In großtechnischen Verfahren werden Kohlenwasserstoffe, Kohlenhydrate, Ammoniak, Wasser und Biomasse verwendet. Bei Nutzung der ersten drei Stoffklassen kommen chemische Verfahren zum Einsatz, die meist bei hohen Temperaturen ( $> 500\text{ °C}$ ) arbeiten. Kohlenwasserstoffe werden durch Verfahren der

- Dampfreformierung
- partiellen Oxidation und
- autothermen Reformierung

in Synthesegas umgewandelt, wobei das Verhältnis von  $H_2$  zu CO von der Methode und den angewandten Parametern abhängt und Wasser oder Sauerstoff zugeführt werden müssen. Des Weiteren kann aus Kohlenwasserstoffen durch einfache Pyrolyse (thermische Zersetzung) oder Plasma-induzierte Reformierung  $H_2$  freigesetzt werden. Kohlen-

hydrate können einer Flüssigphasenreformierung bei hohen Drücken ( $\approx 25$  MPa), aber moderaten Temperaturen ( $\approx 250$  °C) unterzogen werden, wobei Synthesegas mit relativ niedrigem CO-Gehalt erzeugt werden kann. Die Umkehr des Prozesses der Ammoniak-synthese in Form der Ammoniakreformierung bietet eine weitere Möglichkeit der Wasserstofferzeugung. In Festoxidbrennstoffzellen kann  $\text{NH}_3$  auch direkt als Treibstoff eingesetzt werden.

Die Wasserstoffproduktion aus Biomasse ist eine in den letzten Jahren vermehrt diskutierte und angewandte Methode. Bei Verwendung von biologischen Abfällen diverser Art (von Tieren, Pflanzen, der Lebensmittel-, Holz- und Papierindustrie) ist sie sinnvoll und kann einen Beitrag zur effizienten Nutzung aller im Wirtschaftskreislauf anfallenden Stoffe leisten. Biomassevergasung und biologische bzw. biotechnologische Prozesse (z.B. direkte Produktion durch Grünalgen und Cyanobakterien) sind als Hauptverfahren zu nennen.

Die für diese Arbeit relevantesten Verfahren bedienen sich des Eduktes Wasser, um durch

- Elektrolyse,
- Thermolyse und
- Photoelektrolyse

$\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu gewinnen. Die alkalische Wasserelektrolyse ist ein altes Verfahren, bei dem Elektroden in eine wässrige Lösung, die meist KOH oder NaOH in Konzentrationen von bis zu 30 Ma.-% enthält, eingebracht werden und eine Gleichspannung an diese angelegt wird. Die hohe Elektrolytkonzentration ist vorteilhaft, um mittels hoher Leitfähigkeiten (geringe äußere Spannungen und damit geringer Potenzialabfall) maximalen Ladungstransport in der gesamten Lösung zu ermöglichen. An der positiven Elektrode werden  $\text{OH}^-$ -Ionen in  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt, während an der negativen Elektrode  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen zerlegt wird. Diese Art der Wasserelektrolyse erreicht Wirkungsgrade zwischen 50 und 60 % [6]. Daneben gibt es Elektrolyseverfahren mit Protonenaustauschmembranen und Festoxiden, die etwas höhere Wirkungsgrade versprechen, jedoch teurere Materialien benötigen.

Unter Thermolyse ist die thermochemische Wasserspaltung zu verstehen. Bei diesem Prozess läuft die Wasserdissoziation bei 2500 °C selbstständig ab. Um solch hohe Temperaturen zu vermeiden, wurden Reaktionsketten vorgeschlagen, die weitere Stoffe beinhalten und bei denen die einzelnen Reaktionsschritte schnell und mit vergleichbaren Raten ablaufen. Dafür sind meist jedoch höhere Drücke und spezielle Materialien notwendig, so dass es noch keine großtechnischen Anlagen hierfür gibt. Es werden Wirkungsgrade von ca. 50 % erwartet.

Die Photoelektrolyse bedient sich Materialien, die denen in der Solarindustrie verwandt sind, um Wasser an der Oberfläche von n- und p-dotierten Halbleitern zu dissoziieren. So wird zum Beispiel in einem Photoanodensystem durch Photonen, deren Energie über der Bandlücke des Halbleiters liegt, ein Elektron-Loch-Paar in der sich in einer Elektrolytlösung befindlichen Anode erzeugt. Das Defektelektron (Loch) spaltet Wasser in gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoff-Ionen, wobei letztere nach Wandern durch die Lösung an der Kathode zu molekularem Wasserstoff reduziert werden [6]. Es sollen Wirkungsgrade in Bezug auf die Ausnutzung der Sonnenenergie von über 16 % erreicht



werden. Allerdings sind auch hier Probleme der geringen Energieausbeute und Langlebigkeit der eingesetzten Materialien zu lösen, die derzeit einem großtechnischen Einsatz im Wege stehen.

## 2.3 Chemische Prozesse zur Schadstoffeliminierung

Eine Reihe der von Menschen in die Umwelt eingebrachten toxischen organischen Verbindungen können durch natürliche biologische Abbauprozesse unschädlich gemacht werden. Dem gegenüber gibt es jedoch zahlreiche Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder halogenierte organische Verbindungen, die auf Grund ihrer Persistenz und Toxizität einer besonderen Behandlung bedürfen. Zur Beseitigung dieser Verbindungen finden neben den klassischen thermischen und thermokatalytischen Verfahren in zunehmendem Maße Technologien Anwendung, welche kurzlebige reaktive Spezies nutzen, um die erwähnten Verbindungen zu oxidieren oder zu reduzieren. Zu den oxidativen Prozessen gehören dabei:

- Fenton- und Fenton-artige Prozesse,
- im Speziellen lichtunterstützte Fenton-Prozesse,
- photokatalytische Prozesse und
- Ozon nutzende Prozesse.

Alle diese oxidativen Prozesse, die in wässriger Phase stattfinden, haben eines gemeinsam: **sie erzeugen OH-Radikale im System**, die mit den meisten organischen Molekülen mit besonders hohen Geschwindigkeitskonstanten reagieren [17]. Dabei kommen als Ausgangssubstanzen typischerweise Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Ozon ( $\text{O}_3$ ) zum Einsatz, die über eine Startreaktion OH-Radikale bilden.

Bei Fenton-, Fenton-artigen und lichtunterstützten Fenton-Prozessen spielen Eisenverbindungen eine Rolle. Dabei wird das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redox-System ausgenutzt, welches bevorzugt in einem Kreislauf durchlaufen wird und nach der Reaktion



OH-Radikale bildet, welche dann die gewünschten Abbaureaktionen ausführen können. Durch die Bestrahlung mit Licht mit Wellenlängen  $\lambda > 300 \text{ nm}$  kann die Regenerierung von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  beschleunigt werden [17]. Außerdem kann UV-Licht mit  $\lambda < 280 \text{ nm}$  Wasserstoffperoxid direkt in zwei OH-Radikale spalten.

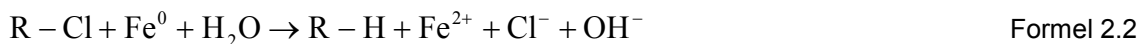
Bei photokatalytischen Systemen hat sich der Halbleiter Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ) bewährt, welcher durch Bestrahlung Elektron-Loch-Paare bildet, wobei die Elektronen einige Metallionen und gelösten Sauerstoff reduzieren können, während die Löcher in (basischer) wässriger Phase OH-Radikale bilden.

Ozon kann in basischer Lösung über den Zwischenschritt des Hydroperoxy-Radikals ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) und weitere Teilschritte OH-Radikale bilden [17]. Dabei ist der Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  förderlich, da  $\text{HO}_2^-$  als ein Zwischenprodukt in der Reaktionskette auftritt und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als eine Quelle dafür wirken kann. Solche Systeme werden z.B. bei der Beseitigung von Pestiziden [18] und pharmazeutischen Rückständen [19] aus Abwässern eingesetzt.

Ein Risiko oxidativer Verfahren besteht insbesondere bei halogenierten Schadstoffen darin, dass bei unvollständiger Oxidation partiell oxidierte Zwischenprodukte überleben, die z.T. noch toxischer als die Ausgangsverbindungen sind. Deshalb werden neben den derzeit noch weiter verbreiteten oxidativen Verfahren auch reduktive Prozesse angewendet. Hier besteht das Ziel darin, Halogenatome, welche den biologischen Abbau verhindern oder extrem verlangsamen, von den Kohlenwasserstoffmolekülen abzuspalten. Dieser Schritt verringert in vielen Fällen die Toxizität und ermöglicht den weiteren biologischen Abbau der nicht-halogenierten Produkte. Erreicht werden kann diese Reduktion durch Reaktion der halogenierten Verbindungen mit Wasserstoffspezies.

Die kritische Frage ist hierbei die Bereitstellung des Reduktionsmittels am Reaktionsort. In der Regel wird Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet, der teilweise direkt als Gas eingebracht wird, jedoch für die Reaktion in der Regel noch aktiviert werden muss. In wässriger Phase kommen Metallpartikel und insbesondere Metall-NT zum Einsatz, um reaktive Wasserstoffspezies *in situ* zu erzeugen, wobei Palladium dabei ein bevorzugtes Element darstellt [20]. Vorteile von NT sind ihre große Oberfläche relativ zu makroskopischen Materialien und die geringen Stofftransportwiderstände, die hohe effektive Aktivitäten für spezifische Reaktionen ermöglichen. Diese aus Elementen bestehenden Partikel können entweder als reine NT oder als reaktive Komponente auf Trägermaterialien zum Einsatz kommen.

NT aus  $\text{Fe}^0$  stellen eine kostengünstige Lösung für die Beseitigung von vielen Umweltverschmutzungen dar. Viele aliphatische chlorierte Kohlenwasserstoffe können mit  $\text{Fe}^0$  eine Hydrodechlorierung nach Formel 2.2 eingehen, wobei weniger problematische nicht-chlorierte Kohlenwasserstoffe entstehen, die auf natürlichem Wege abgebaut werden können. Die weiteren Reaktionsprodukte wie Chlorid- und Eisenionen sind unbedenklich.



Da  $\text{Fe}^0$  jedoch nicht in jedem Fall, wie bei Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und aromatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen, die gewünschten reduktiven Reaktionen hervorrufen kann, werden für diese Fälle andere Katalysatormaterialien wie Palladium verwendet. Diese sind sehr wohl zur Dehalogenierung der zuvor genannten Stoffe fähig [21]. Damit steht ein breites Repertoire an Möglichkeiten zur Verfügung, um die meisten vorkommenden Schadstoffe abzubauen. Zu beachten ist allerdings, dass der Einsatz dieser Materialien direkt im Grundwasser z.T. aus toxikologischer Sicht bedenklich ist und auch die *in situ*-Anwendung von NT umstritten ist.

## 2.4 Hochfrequenzplasmen

Zur Erzeugung von hohen Frequenzen werden heute meist Quarz-Oszillatoren genutzt. In diesen kommen nahezu perfekte Quarz-Kristalle zum Einsatz, die durch den piezoelektrischen Effekt zu mechanischen Schwingungen angeregt werden können, die wiederum ein hochstabiles Spannungssignal, typischerweise mit Frequenzen im Megahertz-Bereich, erzeugen. Dieses Grundsignal muss noch elektrisch verstärkt werden, um die oft notwendigen Spannungen im Kilovolt-Bereich zu erhalten. Im niedrigen MHz-Bereich können noch einfache Kupferbänder für die Leitung des HF-Signals verwendet

werden. Erst bei höheren Frequenzen wird der Leitungsverlust aufgrund des Skin-Effektes, der die Verdrängung des Stroms in die Oberfläche eines Leiters mit steigender Frequenz und damit erhöhte Widerstände beschreibt, zu groß, so dass Hohlleiter angewendet werden.

Zu Applikationen im Bereich der Hochfrequenztechnik zählen unter anderem Radiowellenanwendungen, insbesondere Radiofrequenzplasmen, die im Folgenden als HF-Plasmen bezeichnet werden. Die Energieeinkopplung zur Bildung eines HF-Plasmas kann

- kapazitiv oder
- induktiv

erfolgen [7]. Bei kapazitiv eingekoppelten Entladungen werden Elektroden (Platten-elektroden oder Spitzen) verwendet, die einen Abstand von mehreren Zentimetern zueinander haben und die mit dem Plasma direkt in Kontakt stehen oder durch ein Dielektrikum von ihm getrennt sind. Im letzteren Falle können sich die Elektroden außerhalb des nichtmetallischen Reaktors befinden. Dieser wird typischerweise bei Drücken zwischen 1 und  $10^3$  Pa betrieben. Die Elektronendichten von kapazitiv eingekoppelten Plasmen liegen meist zwischen  $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Sie werden für die Abscheidung von dünnen Filmen auf und das Ätzen von Oberflächen verwendet.

Bei induktiv eingekoppelten Entladungen werden schrauben- und spiralförmige Leiter verwendet, die innerhalb oder außerhalb des Plasmavolumens verlaufen und die vom HF-Strom durchflossen werden. Das so erzeugte, wechselnde Magnetfeld des Leiters induziert ein elektrisches Feld im gewünschten Volumen, welches Elektronen ausreichend stark beschleunigen kann, um ein Plasma zu erzeugen. Diese induktiv eingekoppelten Plasmen arbeiten teilweise bei noch niedrigeren Drücken von 0,1 Pa als die kapazitiv eingekoppelten und können dabei Elektronendichten zwischen  $10^{18} - 10^{19} \text{ m}^{-3}$  erreichen.

## 2.5 Eigenschaften von Elektrolytlösungen

Bei Elektrolytlösungen handelt es sich um ein Stoffgemisch aus Wasser in der flüssigen Phase und Elektrolyten wie Salzen, Säuren und Basen. Die Eigenschaften von Elektrolytlösungen werden durch die Eigenschaften von reinem Wasser [22] und von dem jeweiligen Elektrolyt bestimmt. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen liegt dieser meist in vollständig dissoziierter Form vor, der Dissoziationsgrad wird vom Dissoziationsgleichgewicht bestimmt.

### 2.5.1 Leitfähigkeit und ohmsches Erwärmungsverhalten

Während reines Wasser eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  aufweist, ändert sich dies, sobald Ionen darin gelöst werden. Formal stellt sich die (spezifische) Leitfähigkeit einer Lösung als Quotient aus der in ihr vorliegenden Stromdichte  $j$  und der vorhandenen elektrischen Feldstärke  $E$  dar:

$$\sigma = \frac{j}{E}. \quad \text{Formel 2.3}$$

Die Stromdichte folgt als Quotient aus der Stromstärke  $I$  und der Fläche  $A$ , die von dem Strom durchflossen wird. Der gerichtete Strom (Quotient aus transportierter Gesamtladung  $Q$  und Zeit  $t$ ) einer einzelnen Ionensorte in einem elektrischen Feld ergibt sich in atomistischer Sichtweise aus dem Produkt aus der Anzahl der Ionen  $N$ , die pro Zeiteinheit eine bestimmte Fläche durchfließen, und ihrer Einzelladung  $q = ze$ , wobei  $e$  die Elementarladung und  $z$  die Ladungszahl darstellen, geteilt durch die Zeiteinheit:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{t_2 - t_1} \sum_l q_l = \frac{Nze}{t_2 - t_1}. \quad \text{Formel 2.4}$$

Durch Einführung weiterer Größen wie der Faraday-Konstante  $F = e N_A$  und der Ionenbeweglichkeit  $u$ , die den Quotienten aus der stationären Geschwindigkeit  $v_{\text{stat}}$  eines Ions und der Feldstärke des elektrischen Feldes  $E$ , in welchem sich das Ion bewegt, darstellt, lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Ionenkonzentration  $c$  herstellen, der z.B. in [23] beschrieben und hergeleitet wird. Geht man von einem Elektrolyten  $A_l B_l$  der Konzentration  $c$  aus, der sich im Idealfall in  $c l_+ A^{z+}$ -Kationen und  $c l_- B^{z-}$ -Anionen löst, gilt für die (spezifische) Leitfähigkeit Formel 2.5.

$$\sigma = c_{\text{wirk}} F (z_+ u_+ l_+ + z_- u_- l_-) \quad \text{Formel 2.5}$$

Ionenbeweglichkeiten für einige Kat- ( $u_+$ ) und Anionen ( $u_-$ ) sind in Tabelle 5.1 im Anhang A.1 zu finden. In Formel 2.5 tritt die Größe  $c_{\text{wirk}}$  auf, die die „wirksame“ Konzentration (Formel 2.6) beschreibt. Sie setzt sich aus der Konzentration der Ionen, dem Dissoziationsgrad des Elektrolyten  $\alpha$  und dem (mittleren) Aktivitätskoeffizienten  $f_A$  zusammen.

$$c_{\text{wirk}} = c \alpha(c, T) f_A(c, T) \quad \text{Formel 2.6}$$

Viele Elektrolyte dissoziieren nicht vollständig in Wasser, wenn sie in höherer Konzentration ( $c > 0,001 \text{ mol l}^{-1}$ ) vorliegen. Für die Leitfähigkeit sind aber freie Ladungsträger

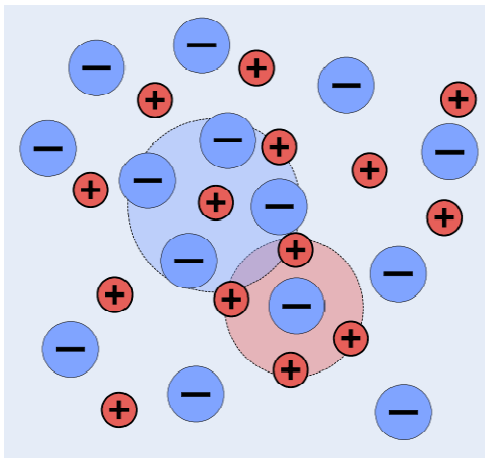


Abbildung 2.1: Modellvorstellung der Ionenverteilung in einer Lösung [24]

ausschlaggebend, weshalb die undissoziierten Elektrolytteilchen durch den als Dissoziationsgrad bezeichneten Korrekturterm herausgerechnet werden müssen. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt in der Debye-Hückel-Theorie [23,25] das abweichende Verhalten der Aktivität von der Konzentration, wobei für die Leitfähigkeit die Aktivität von Bedeutung ist. Diese Abweichung wird durch eine Modellvorstellung (siehe Abbildung 2.1) in der Debye-Hückel-Theorie erklärt. Demzufolge wird die Ladung der Ionen teilweise abgeschirmt, da in einer Elektrolytlösung eine gewisse Nahordnung zwischen den Ionen besteht. Um ein positiv geladenes Ion bildet sich eine Hülle aus negativ geladenen Ionen und umgekehrt. Das bedeutet, dass eine Art Ionengitter vorliegt,

bei dem die Ionen zwar nicht regelmäßig und fest zueinander angeordnet sind, sich im zeitlichen Mittel aber immer im Zentrum einer Wolke aus entgegengesetzt geladenen Ionen befinden. Die Bindung kann nur schwach sein, da zum einen die Ionen von einer Hydrathülle aus Lösungsmittelmolekülen umgeben sind und zum anderen letztere auch eine Phase aus frei beweglichen Teilchen bilden, wodurch sich die Ionen ständig relativ zueinander bewegen. Die wirksame Konzentration kann mit der Formel 2.6 bestimmt werden, wobei Werte für  $\alpha$  und  $f_A$  unter anderem in [26] nachzulesen sind. Modellierungsmöglichkeiten der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration werden in [27,28] beschrieben.

Ein äußeres Feld vermag Ladungsträger in der Lösung bis zu einer stationären Geschwindigkeit  $v_{\text{stat}}$  mit der Kraft  $F_a$  zu beschleunigen. Die dabei wirkende hydrodynamische Reibungskraft  $F_R = \mu v_{\text{stat}}$  ist im stationären Fall gleich der Beschleunigungskraft  $F_a = zeE$ , ihr jedoch entgegengesetzt. Demzufolge ergibt sich

$$zeE = \mu v_{\text{stat}} \quad , \quad \text{Formel 2.7}$$

wobei  $\mu$  für die Reibungskraftkonstante steht. Die stationäre Geschwindigkeit wird binnen  $10^{-13}$  s, also quasi instantan, erreicht, wie im Anhang A.2 gezeigt wird. Die Reibungskraftkonstante  $\mu$  kann über die Stokes-Reibung [23] beschrieben und so mit der Viskosität  $\eta$  der Lösung verknüpft werden. Die Viskosität wird in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration in [29] und von der Temperatur und dem Druck in [30] beschrieben.

Da in der vorliegenden Arbeit eine sinusförmige Wechselspannung mit der Frequenz  $f = 13,56$  MHz für die Felderzeugung verwendet wird, lässt sich die stationäre Geschwindigkeit eines Ions einfach als

$$v_{\text{stat}}(t) = uE_0 \sin(\omega t) \quad \text{Formel 2.8}$$

mit  $\omega = 2\pi f$  als der Kreisfrequenz darstellen. Die Größe  $E_0$  stellt dabei die maximale Feldstärke dar. Die Darstellung beruht auf der Tatsache, dass die Einstellzeit der stationären Geschwindigkeit auf Grund des Kräftegleichgewichtes (ca.  $10^{-13}$  s, s.o.) klein gegenüber der Periodendauer  $T_P$  ( $\approx 37$  ns) ist.

Der Weg  $s$ , den die Ionen während einer Halbperiode der Dauer  $T_P/2$  ( $T_P = f^{-1}$ ) zurücklegen können, ergibt sich zu

$$s(t) \Big|_{t=T_P/2} = uE_0 \int_0^{T_P/2} \sin(\omega t) dt = -uE_0 \left[ \frac{1}{\omega} \cos(\omega t) \right]_0^{T_P/2} = 2 \frac{uE_0}{\omega} \quad \text{Formel 2.9}$$

Bei den im verwendeten System typischen Feldstärken  $0,1 < E_0 < 10$  kV m<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 4.6 auf Seite 38) in der Lösung können sich die Ionen während einer Halbperiode nahezu nicht bewegen. Es würde sich nach obiger Formel für Na<sup>+</sup>-Ionen **ein maximal zurückgelegter Weg**  $s_{\text{max}} \approx 12$  pm ergeben. Bei einem angenommenen mittleren Teilchendurchmesser von 300 pm entspricht dieser Weg gerade ein Fünfundzwanzigstel des Teilchendurchmessers. Trotz dieser extrem kurzen Distanz kommt es zu einer Erwärmung der Lösung, da die Bewegung gegen das umgebende Medium ausgeführt wird und die hydrodynamische Reibung wirkt. Somit erhält man für die Erwärmungsarbeit  $W$  für ein während einer Halbperiode der äußeren Wechselspannung transportiertes Ion

$$W = \int_0^{s_{\max}} F_a ds = zeE_0 \int_0^{s_{\max}} \sin(\omega t) ds. \quad \text{Formel 2.10}$$

Durch Nutzung der Beziehungen  $ds = v_{\text{stat}}(t) dt$  und Formel 2.8 ergibt sich

$$W = zeuE_0^2 \int_0^{T_p/2} \sin^2(\omega t) dt = \frac{zeuE_0^2}{2\omega} [\omega t - \sin(\omega t) \cos(\omega t)]_0^{T_p/2}, \quad \text{Formel 2.11}$$

$$W = \frac{1}{4} zeuE_0^2 T_p. \quad \text{Formel 2.12}$$

Diese pro Ion und pro Halbperiode erzeugte Wärmemenge muss noch mit der doppelten Frequenz und der Anzahl der Ionen ( $c_{\text{Wirk}} N_A V l_{\pm}$ ) im Volumen  $V$  multipliziert werden, um eine Leistung zu erhalten. Die **ohmsche Erwärmungsleistung** aller Ionen lässt sich damit unter Nutzung der Faraday-Konstante  $F$  als

$$P_{\text{ohmsch}} = \frac{1}{2} c_{\text{Wirk}} FV (z_+ u_+ l_+ + z_- u_- l_-) E_0^2, \quad \text{Formel 2.13}$$

darstellen und mit Hilfe der Leitfähigkeit (Formel 2.5) und der im zeitlichen Mittel wirkenden Feldstärke  $\langle E \rangle = \sqrt{1/2} E_0$  als

$$P_{\text{ohmsch}} = V \sigma \langle E \rangle^2 = V \sigma \frac{E_0^2}{2} \quad \text{Formel 2.14}$$

zusammenfassen. Aus den in diesem Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Modellen geht hervor, dass die nach Formel 2.14 beschriebene ohmsche Erwärmungsleistung auf einem Erwärmungsmechanismus beruht, bei dem die Ionen eine lineare Bewegung gegen das Lösungsmittel ausführen und die dabei auftretenden Reibungsverluste zur Erwärmung der Lösung führen. Diese Vorstellung wird nachfolgend als ohmsche Erwärmung bezeichnet.

## 2.5.2 Dielektrische Eigenschaften

Für diese Arbeit ist zur Charakterisierung der Elektrolytlösungen insbesondere die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von Bedeutung, die sich als komplexe Zahl darstellen lässt, um sowohl die Kapazität eines mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators durch Polarisation ( $\epsilon'_r$ ) als auch die darin auftretenden dielektrischen Wärmeverluste durch nicht-ideales dielektrisches Verhalten ( $\epsilon''_r$ ) zu beschreiben:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r, \quad \text{Formel 2.15}$$

Die Darstellung von  $\epsilon_r$  als komplexe Zahl ist nicht zwingend notwendig, wird jedoch typischerweise in der Fachliteratur [31-33] verwendet.

Während die ohmsche Erwärmung in der bisherigen Darstellung als frequenzunabhängig angenommen wurde, ist die dielektrische Erwärmung stark frequenzabhängig. Die Frequenzabhängigkeit wird in dem Modell des dielektrischen Erwärmungsmechanismus nicht auf freie Ladungsträger, sondern auf Dipole wie das Wassermolekül zurückgeführt. Da sich das elektrische Dipolmoment entlang der Richtung eines von außen angelegten elektrischen Feldes ausrichtet (Orientierungspolarisation), wird Dipolen eine Ro-

tationsbewegung durch ein äußeres Wechselfeld aufgezwungen. Während die Rotationsbewegung bei niedrigen Frequenzen nahezu verlustfrei abläuft, kommt es im Bereich der Relaxationsfrequenz zu erheblichen Reibungsverlusten und wird bei impedanzspektroskopischen Messungen durch die Debye-Relaxation beschrieben. Diese Relaxation begründet einen weiteren Erwärmungsmechanismus [34], der sich von dem ohmschen abgrenzt und nachfolgend als dielektrische Erwärmung bezeichnet wird.

In zahlreichen Veröffentlichungen wurde  $\varepsilon_r$  für wässrige Lösungen über einen weiten Bereich an Elektrolytkonzentrationen unter anderem durch Impedanzmessungen im Mikrowellenbereich bestimmt. Einen Überblick über diese Thematik wird in [35] geliefert. So wurde  $\varepsilon_r$  für Lösungen von NaCl [36,37], HCl [38] und NaOH [39] ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante (DK) ist von der Frequenz  $f$  des elektrischen Feldes abhängig, welches auf das Dielektrikum einwirkt. Jedoch ist nach gängiger Lehrmeinung keine Frequenzabhängigkeit von  $\varepsilon_r$  sowohl für reines Wasser als auch für Elektrolytlösungen bei Frequenzen von  $f < 10^8$  Hz zu erwarten, da die zugehörigen Relaxationsprozesse auf Zeitskalen ablaufen, die höheren Frequenzen entsprechen. Deshalb wird bezüglich  $\varepsilon_r$  bis zu  $f \approx 10^8$  Hz von der statischen Permittivität bzw. DK gesprochen und diese Größe wird mit  $\varepsilon_{r,\text{stat}}$  bezeichnet. Für  $\varepsilon_{r,\text{stat}}$  von Elektrolytlösungen können Näherungsformeln für die Konzentrationsabhängigkeit angegeben werden [37,39]. Für NaCl, HCl und NaOH wurden folgende Abhängigkeiten gefunden:

$$\varepsilon_{r,\text{stat,NaCl}}(c) = 78,6 - (14,1 \text{ l mol}^{-1})c + (1,05 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2})c^2, \quad \text{Formel 2.16}$$

$$\varepsilon_{r,\text{stat,HCl}}(c) = 78,6 - (30,0 \text{ l mol}^{-1})c + (2,87 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2})c^2, \quad \text{Formel 2.17}$$

$$\varepsilon_{r,\text{stat,NaOH}}(c) = 78,6 - (20,9 \text{ l mol}^{-1})c + (6,7 \text{ l}^{1,5} \text{ mol}^{-1,5})c^{1,5}, \quad \text{Formel 2.18}$$

die bis zu relativ hohen Konzentrationen  $c \leq 2 \text{ mol l}^{-1}$  bei 25 °C gelten und auf Messdaten unterschiedlicher Quellen beruhen [36-39].

Für die Veranschaulichung sind diese Formeln als Funktion der Konzentration  $c$  in der Abbildung 2.2 aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass niedrige Elektrolytkonzentrationen keinen Einfluss auf die statische DK haben, während diese ab etwa  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  deutlich abnimmt. Für weiter steigende Elektrolytkonzentrationen nähert sich die statische DK wieder einem elektrolytabhängigen Grenzwert an, wie in der Abbildung 2.3 mit Messdaten für LiCl [40] zu sehen ist. Da es für  $f < 10^8$  Hz keinen Relaxationsprozess gibt und damit  $\varepsilon_r'$  nicht von der Frequenz abhängt, sollte  $\varepsilon_r''$  sehr klein sein. Auf molekularer Ebene kann man sich vorstellen, dass ein Teil der Wassermoleküle durch die gelösten Ionen relativ gut gebunden ist und somit nicht oder weniger stark auf ein äußeres Feld reagieren kann. Dieser Teil kann dann weder einen Beitrag zur Ladungskompensierung ( $\varepsilon_r'$ ) noch zu Reibungsverlusten ( $\varepsilon_r''$ ) leisten. Entsprechend nehmen beide Größen mit der Konzentration ab (Abbildung 2.2, Formeln 2.24 und 2.25). Die Ausbildung eines unteren Grenzwertes der statischen DK bei hohen Elektrolytkonzentrationen (Abbildung 2.3) sollte damit zu tun haben, dass die wirksame Konzentration nicht mehr linear durch Zugabe von weiterem Elektrolyt steigt und sich Ionenpaare ausbilden [40-42]. Dabei können die Ionenpaare einen Beitrag zur Kompensation des äußeren Feldes leisten. Außerdem gibt es selbst bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen noch relativ freie Wassermoleküle, die polarisierbar sind und zur Kompensation des äußeren Feldes beitragen.

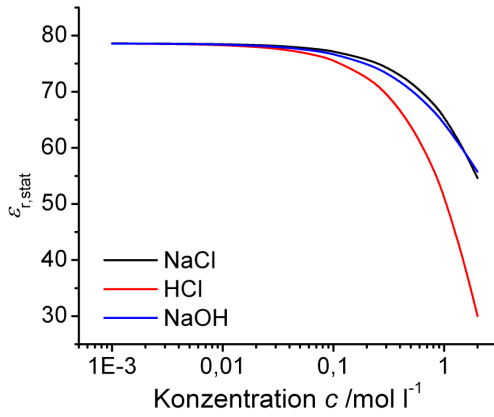


Abbildung 2.2: Modellierung der Abhängigkeit der statischen DK von der Konzentration an NaCl, HCl und NaOH

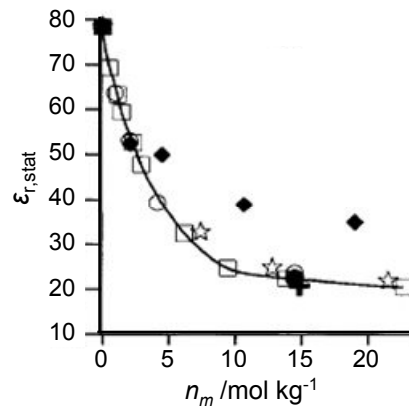


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der statischen DK von der Molalität von LiCl in der Lösung mit Daten verschiedener Gruppen (Abbildung 4 b aus [40])

Allgemein lassen sich Real- und Imaginärteil der DK aus der Debye-Gleichung (Debye-Relaxation) für einen einzelnen Relaxationsprozess berechnen [35,43,44]:

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_r^\infty + \frac{\varepsilon_{r,\text{stat}} - \varepsilon_r^\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \text{Formel 2.19}$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{r,\text{stat}} - \varepsilon_r^\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \text{Formel 2.20}$$

wobei

$\varepsilon_r^\infty$  die DK bei sehr hohen Frequenzen jenseits des Relaxationsprozesses, wo nur noch die elektronische Polarisation wirksam ist ( $f > 10^{12}$  Hz), und

$\tau$  die charakteristische Relaxationszeit

darstellen.

Für reines Wasser gelten die folgenden Näherungsformeln für  $\varepsilon_{r,\text{stat}}$ ,  $\varepsilon_r^\infty$  und  $\tau$  bzgl. der Temperatur  $\vartheta$  in °C [45]:

$$\varepsilon_{r,\text{stat}} = 87,853 \exp(-0,00457 \vartheta), \quad \text{Formel 2.21}$$

$$\varepsilon_r^\infty = 6,49 - 0,025 \vartheta, \quad \text{Formel 2.22}$$

$$\tau [\text{ps}] = (5,631 \times 10^{-2} + 2,12 \times 10^{-3} \vartheta + 1,86 \times 10^{-5} \vartheta^2)^{-1}. \quad \text{Formel 2.23}$$

Den Veröffentlichungen [38,45] zufolge ändert sich die Relaxationszeit von Wassermolekülen  $\tau$  durch Zugabe von Elektrolyten zu der Lösung nur wenig und liegt stets im Bereich von 5 bis 10 ps bei 25 °C.

Es ergeben sich mit den obigen Formeln bei 25 °C und 13,56 MHz die Werte  $\varepsilon_{r,\text{stat}} \approx 67$  und  $\varepsilon_r'' \approx 0,039$  für eine 5 Ma.-% NaCl-Lösung, und  $\varepsilon_{r,\text{stat}} \approx 69$  und  $\varepsilon_r'' \approx 0,040$  für eine 4 Ma.-% NaCl-Lösung. Aus Formel 2.19 wird ersichtlich, dass  $\varepsilon_{r,\text{stat}}$  dem Realteil der DK bei niedrigen Frequenzen entspricht. Genaue Werte lassen sich auch für andere



Temperaturen mit Daten aus [45] berechnen. Alternativ lassen sich Real- und Imaginärteil der DK für beliebige Elektrolytlösungen und Temperaturen in Anlehnung an die Debye-Gleichung nach [46] entsprechend den empirischen Formeln 2.24 und 2.25 berechnen, wenn die Kenntnis über die mittlere Hydratationszahl  $H_N$  vorliegt und die Konzentration  $c$  in  $\text{mol l}^{-1}$  angegeben wird.

Dort entsprechen die temperaturabhängigen Größen den dielektrischen Parametern von reinem Wasser entsprechend den Formeln 2.21, 2.22 und 2.23. Allerdings sind in der Literatur verschiedene Hydratationszahlen zu finden, welche auch von der Elektrolytkonzentration abhängen.

$$\varepsilon_r'(c, T) = \frac{\varepsilon_{r,\text{stat}}(T) - 2H_N c - \varepsilon_r^\infty(T)}{1 + \omega^2 \tau(T)^2} + \varepsilon_r^\infty(T) \quad \text{Formel 2.24}$$

$$\varepsilon_r''(c, T) = \frac{(\varepsilon_{r,\text{stat}}(T) - 2H_N c - \varepsilon_r^\infty(T)) \omega \tau(T)}{1 + \omega^2 \tau(T)^2} \quad \text{Formel 2.25}$$

Analog zur ohmschen Erwärmung durch die Bewegung von Ionen, lässt sich eine **dielektrische Erwärmungsleistung**

$$P_{\text{dielektrisch}}(\omega) = V \omega \varepsilon_r''(\omega) \varepsilon_0 \langle E \rangle^2 \quad \text{Formel 2.26}$$

bestimmen [47], welche aufgrund der von einem äußeren Wechselfeld erzeugten Orientierung der sonst ungeordneten Dipole und der dabei auftretenden Verluste (Reibung) entsteht.  $\varepsilon_0$  stellt dabei die elektrische Feldkonstante bzw. Permittivität des Vakuums dar.

Zur Bestimmung der Feldstärke in der Lösung in einem (quaderförmigen) Glasreaktor ist die Relation

$$\int_0^S E(s) ds = U_{\text{HF}} \quad \text{Formel 2.27}$$

über den Weg  $s$  in der Elektrodenanordnung mit Plattenabstand  $S$  zu lösen (siehe

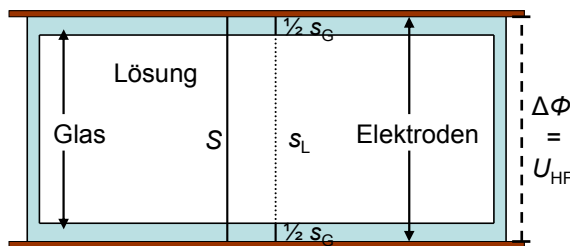


Abbildung 2.4: Skizze einer Glaswanne zwischen den Elektroden

Abbildung 2.4). Da das elektrische Potenzial teilweise bereits im Glas abfällt, kann nur eine verminderte Potentialdifferenz über der Lösung wirken, die als Dielektrum betrachtet wird. Mit der Annahme einer konstanten Feldstärke innerhalb der Medien entlang des zu den parallelen Plattenelektroden senkrechten Weges  $s$ , kann Formel 2.27 in einzelne Summanden aufgeteilt werden,

die das Glas (G) und die Lösung (L) umfassen. Es ergibt sich

$$U_{\text{HF}} = E_G s_G + E_L s_L, \quad \text{Formel 2.28}$$

wobei sich die Formel unter Verwendung der Stetigkeitsbedingung der Normalkomponente der elektrischen Flussdichte in der Form

$$E_1 \varepsilon'_{r,1} = E_2 \varepsilon'_{r,2} \quad \text{Formel 2.29}$$

soweit zusammenfassen lässt, dass sich die Feldstärke in der Lösung ausrechnen lässt:

$$E_L = \frac{U_{\text{HF}}}{s_L + s_G \frac{\varepsilon'_{r,L}}{\varepsilon'_{r,G}}} . \quad \text{Formel 2.30}$$

Im Falle einer Wanne, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist, ergibt sich eine deutlich niedrigere Feldstärke in der Lösung, als wenn sich kein Glas zwischen ihr und den Elektroden befinden würde. Die Formel 2.30 gilt nur für den Fall, dass es sich bei der Lösung um ein Dielektrikum handelt. In einer Lösung, die über eine nennenswerte Leitfähigkeit verfügt, kann nur eine geringere Feldstärke wirken, die die ohmsche Verlustleistung begrenzt. Ihre analytische Bestimmung ist schwierig, so dass hier eine Näherung angegeben wird. Im Idealfall entspricht die ohmsche Verlustleistung der angewandten HF-Leistung (Formel 2.31). Entsprechend lässt sich die Feldstärke in der Lösung über die Formel 2.32 grob eingrenzen. Die tatsächliche Feldstärke in der Lösung wird im Abschnitt 4.1.1.1 diskutiert.

$$P_{\text{HF}} \geq P_{\text{ohmsch}} , \quad \text{Formel 2.31}$$

$$\langle E_L \rangle \leq \sqrt{\frac{P_{\text{HF}}}{\sigma V}} . \quad \text{Formel 2.32}$$

### 3 Experimentelle Grundlagen

Im Wesentlichen wird in diesem Kapitel der experimentelle Aufbau zur Realisierung und Charakterisierung des Phänomens der durch RW induzierten Wasserdissoziation (Abschnitte 3.1, 3.2 und 3.3) beschrieben. Daran anknüpfend erfolgt eine kurze Beschreibung der analytischen Verfahren (Abschnitt 3.4), die zur stofflichen Charakterisierung von Flüssig- und Gasphase zum Einsatz kamen. Spezielle analytische Methoden werden in den Abschnitten 3.5, 3.6 und 3.7 erläutert. Abschließend werden die eingesetzten Chemikalien (Abschnitt 3.9) spezifiziert.

#### 3.1 Experimenteller Aufbau

Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3.1 zu finden. Zur Erzeugung von hochfrequenten Wechselspannungen wurde ein HF-Generator PFG 1000 RF von Hüttinger Elektronik verwendet. Dieser zeichnet sich durch eine Maximalausgangsleistung von 1 kW bei einer festen Frequenz von 13,56 MHz aus. Der HF-Generator war mit einem modifizierten Impedanzanpassnetzwerk (Matchbox) PFM 3000 A von Hüttinger Elektronik, bestehend aus zwei variablen Vakuumkondensatoren (Kapazität bis zu 500 pF) und zwei Spulen, verbunden. Die Matchbox ist für Spannungen bis zu 2 kV ausgelegt. Die HF-Spannung wurde in der Matchbox mittels eines kapazitiven Spannungsteilers gemessen. Die Funktion der Matchbox bestand darin, durch Variation der verstellbaren Vakuumkondensatoren die Impedanz des gesamten Reaktorsystems inklusive der Matchbox auf 50 Ohm am HF-Ausgang des Generators abzugleichen. Dadurch war es möglich, die Energiereflexion im System zu minimieren.

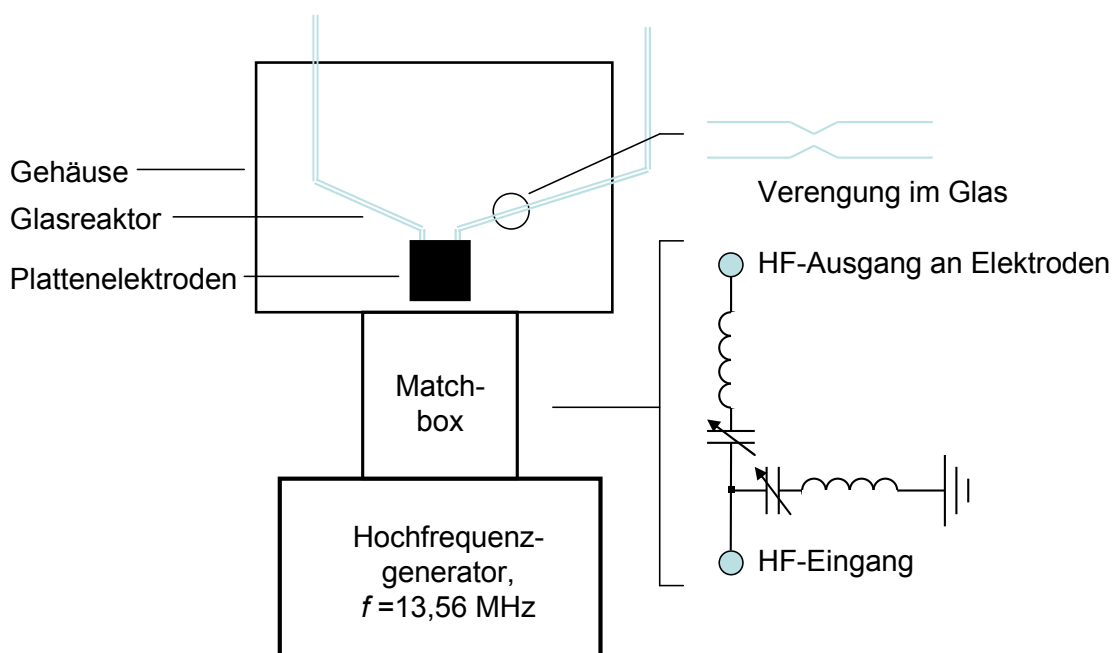


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung bestehend aus HF-Generator, Matchbox, Gehäuse, Elektroden und Glasreaktor

Eine Steuerungssoftware (Leitsystem) ermöglichte es, die verstellbaren Vakuumkondensatoren zu regeln und das Minimum der Energiereflexion auch bei mitunter veränderlichen elektrischen Eigenschaften des Verbrauchers nachzujustieren. Die HF-Leistung, die reflektierte Leistung, die HF-Spannung und die Parameter der Vakuumkondensatoren wurden im HF-Generator oder in der Matchbox gemessen und über die Steuersoftware angezeigt und wie im Fall der reflektierten HF-Leistung zur Regelung des Systems benutzt.

Der Ausgang der Matchbox war über ein flaches Kupferband (Dicke ca. 8 mm) mit einer rechteckigen Elektrode (etwa 155 x 150 mm) aus Kupfer verbunden. Diese wird als heiße Elektrode bezeichnet, da sie auf dem vom HF-Generator und der Matchbox erzeugten elektrischen Potenzial liegt. Als geerdete, so genannte kalte Gegenelektrode diente ein flaches Kupferblech gleicher Dimension, wobei die beiden Elektroden in eine Halterung aus Teflon eingesetzt waren. Dadurch wurde der Elektrodenabstand konstant zwischen 15 und 16 mm gehalten. Die vom Matchboxgehäuse kommende kalte Elektrode war mit einem flachen Kupferband an das Gehäuse angeschlossen, so dass sie auf dem Erdpotenzial lag. Das Elektrodensystem war komplett von einem Faradayschen Käfig aus Stahlblech und Stahlgitter (Gehäuse, Abbildung 3.1) umgeben.

Um in jedem untersuchten Fall die Energiereflexion minimieren zu können, musste zusätzlich zu den Matchbox-Kondensatoren parallel zur HF-Elektrode ein zusätzlicher Vakuumkondensator fester Kapazität  $C_{\text{parallel}} = 100 \text{ pF}$  (CFMN-100CAC/15-AF-G von Comet) eingebaut werden. Die Größe seiner Kapazität hatte Einfluss auf die messbare Spannung an der heißen Elektrode, was im Abschnitt 3.2 näher erläutert wird.

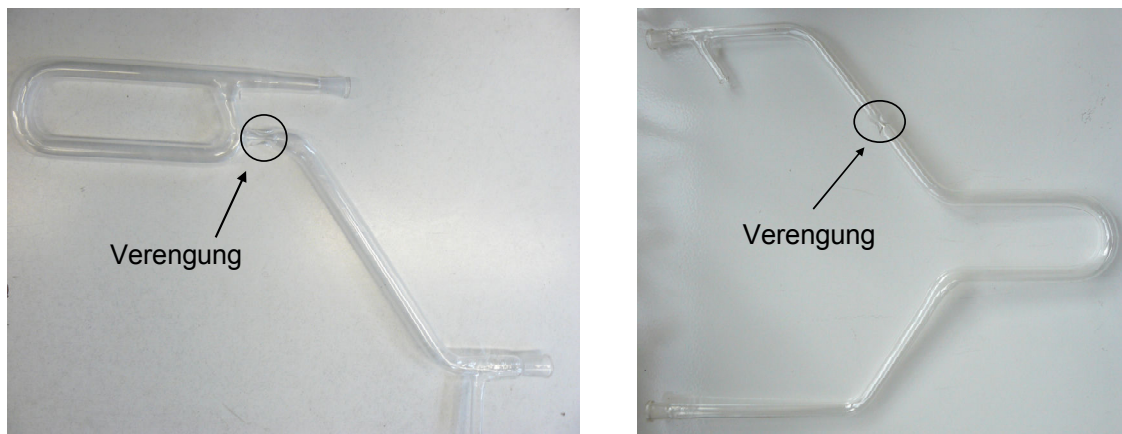


Abbildung 3.2: Quarzglasreaktor (links) und Durchflussreaktor (rechts) mit Markierung der Position der Verengung

Als Reaktor kamen selbst konstruierte Glasrohre aus Duran oder Quarz zum Einsatz, die über eine Verengung des Durchmessers  $d$  verfügten. Die in dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse wurden mit Reaktoren gewonnen, die aus Rohren mit Außendurchmessern von 15 mm und Glasstärken von etwa 1,5 mm bestanden, so dass der Innendurchmesser bei 12 mm lag. An einer bestimmten Stelle im Glasrohr, die sich außerhalb des Feldes zwischen den Plattenelektroden und innerhalb des Käfigs befand, wurde der Querschnitt auf einen Innendurchmesser von etwa 3 mm verengt. Der Quarzglasreaktor (Reaktor Typ I) ist in Abbildung 3.2 links zu sehen. Er bestand aus einem unteren ringförmigen Teil, welcher sich zwischen den Plattenelektroden befand.

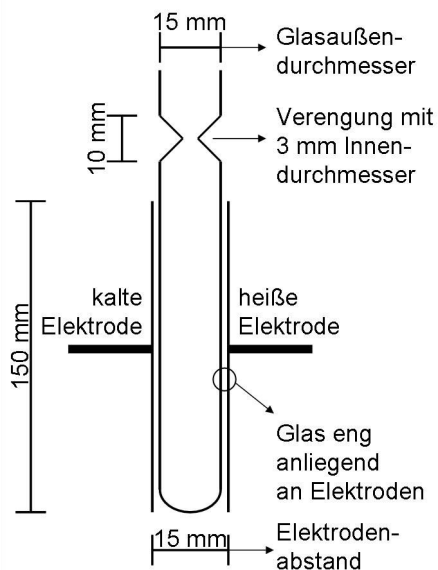


Abbildung 3.3: Schema der Elektrodenanordnung mit Glasreaktor

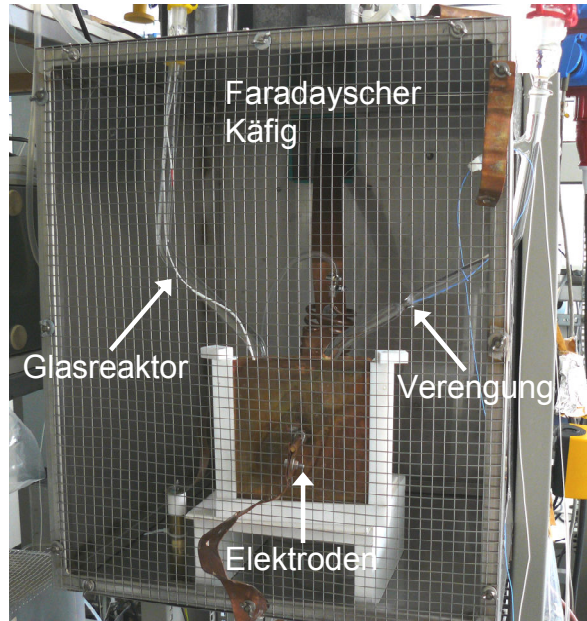


Abbildung 3.4: Foto des Durchflussreaktors im Faradayschen Käfigs

Der in ersten Untersuchungen verwendete Duranglasreaktor (Reaktor Typ II) bestand aus einem geraden Rohr zwischen den Elektroden (Abbildung 3.3). Er war die Vorversion des Quarzglasreaktors und zeigte geringere Entladungsintensitäten. In wenigen Experimenten wurde ein Durchflussreaktor (Reaktor Typ III, Abbildung 3.2 rechts) eingesetzt, der aus gebogenen Rohren aus Duran bestand, die zwischen den Elektroden eine U-Form annahmen. Er ist in der Abbildung 3.4 im eingebauten Zustand zu sehen. Auch bei ihm lag die Wandstärke des Glases bei 1,5 mm, bei einem Außendurchmesser von 15 mm und einem Innendurchmesser in der Verengung von 3 mm.

Wenigstens ein Rohr des jeweils verwendeten Glasreaktors wurde aus dem Käfig herausgeführt (siehe Abbildung 3.4), was sich als günstig zur Erzeugung von Entladungen herausstellte. Die Glasreaktoren wurden an einem aus dem Gehäuse herausführenden Ende mit einem 250 ml fassenden Kühler (Abbildung 3.5) verbunden, der die durch RW erwärmte Elektrolytlösung wieder auf 25 °C zurückkühlte. Auf den Kühler wurde ein etwa 40 ml fassender Glaszylinder (Abbildung 3.5) mit Volumenmarkierungen und Mininert-Ventil angeschlossen, um Gasbildungsraten zu bestimmen und Gasproben entnehmen zu können.

Dazu wurden die genannten Glasgefäße vollständig mit der Elektrolytlösung gefüllt. Des Weiteren war ein offener Glaszylinder über einen Plastikslauch mit dem Quarzreaktor verbunden, welcher als Ausgleichsgefäß für die bei der Verdampfung von Wasser auftretenden Druckschwankungen und zum Befüllen und Entleeren diente. Insgesamt ergab sich so ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 0,6 l im System.





Abbildung 3.5: Kühler und Gasfänger, die mit dem Reaktor verbunden waren

## 3.2 Charakterisierung des Phänomens durch HF-Leistung und HF-Spannung im HF-Feld

In Abhängigkeit von der Kapazität des zusätzlichen Parallelkondensators und von den Bedingungen im Reaktorsystem wurde vom Generator ein Optimum für den 50  $\Omega$ -Abgleich der Impedanz gefunden, was bei gleicher vorgegebener HF-Leistung  $P_{\text{HF}}$  in einer unterschiedlichen HF-Spannung  $U_{\text{HF}}$  resultierte. In Abbildung 3.6 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Hier wurden eine 5 Ma.-% NaCl-Lösung im Reaktor Typ I verwendet und das System optimal abgeglichen.

Für drei Leistungen von 300, 400 und 500 W des HF-Generators und drei Kapazitäten des Parallelkondensators  $C_{\text{parallel}}$  von 100, 150 und 200 pF zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $U_{\text{HF}}$  und  $C_{\text{parallel}}$  (Formel 3.1).

Weiterhin wurde zwischen den beiden Fällen unterschieden, in denen noch eine Flüssigphase in der Verengung oder schon eine permanente Gasphase (mit Entladungen und einem Flüssigkeitsfilm an der Glasinnenwand) vorhanden waren. Es ist zu erkennen, dass  $U_{\text{HF}}$  signifikant anstieg, wenn das Flüssigkeitsvolumen in der Verengung durch die Gasblase stark vermindert wurde. Durch die Blasenbildung wurde der Widerstand des Systems, welcher als Parallelschaltung von Verlustwiderstand  $R$  und kapazitivem Widerstand angesehen werden kann, erhöht.

Die Widerstandsänderung mit der Blasenbildung ist deutlich in der Abbildung 3.7 zu sehen. Der Verlustwiderstand  $R$  kann unter der Annahme, dass die gesamte HF-Leistung im Reaktor verbraucht wird, aus den Daten der Abbildung 3.6 mittels Formel 3.2 berechnet werden. Die in der Matchbox, den Zuleitungen und dem parallel geschalteten Kondensator auftretenden Verluste wurden dabei vernachlässigt. Gut zu erkennen ist, dass der Widerstand des Systems zwischen den Elektroden nicht von  $P_{\text{HF}}$  bzw.  $U_{\text{HF}}$  abhängig ist, sondern vom Zustand des Mediums in der Verengung und von

$C_{\text{parallel}}$ . Im Fall von  $C_{\text{parallel}} = 100$  pF wurde die HF-Spannung durch lineare Extrapolation mit Hilfe der Formel 3.2 bestimmt.

$$U_{\text{HF}} \propto C_{\text{parallel}} \quad \text{Formel 3.1}$$

$$P_{\text{HF}} = \frac{U_{\text{HF}}^2}{R} \quad \text{Formel 3.2}$$

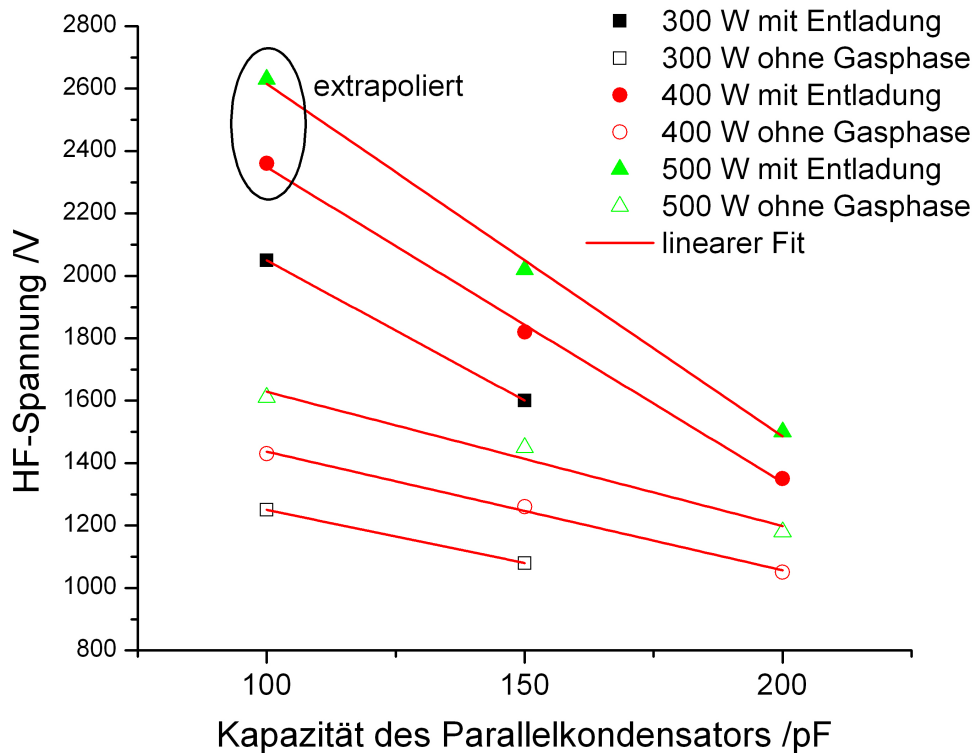


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der HF-Spannung zwischen den Elektroden von der Kapazität des Parallelkondensators, der vorgegebenen Leistung und dem Vorhandensein einer Gasphase in der Verengung

Die Gültigkeit der Formel 3.2 wird außerdem für eine Messreihe mit dem gleichen Reaktor bestätigt, bei der die Leistung  $P_{\text{HF}}$  im Bereich von 20 bis 500 W variiert und die

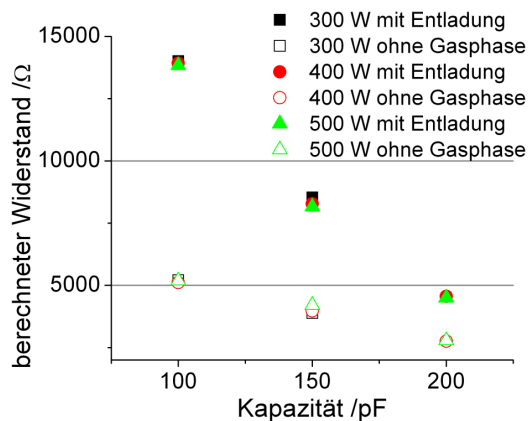


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des aus  $P_{\text{HF}}$  und  $U_{\text{HF}}$  berechneten Widerstands von der Kapazität  $C_{\text{parallel}}$

dazugehörigen Spannungswerte aufgenommen wurden. Diese Messreihe ist in Abbildung 3.8 dargestellt und wurde mit einem Parallelkondensator von 150 pF durchgeführt. Nach Einschalten des Generators und Aufnahme der Spannungswerte wurde der Generator relativ schnell wieder ausgeschaltet, um die Erwärmung des Systems zu minimieren. Bei Vorhandensein einer durchgängigen Flüssigphase in der Verengung erhielt man eindeutige und reproduzierbare Spannungswerte.

Die Bestimmung der Spannung bei Vorhandensein einer Gasphase mit Ent-

ladungen in der Verengung gestaltete sich schwieriger, da es zum einen etwa eine Minute dauerte bis sich eine stabile Gasphase etablieren konnte und zum anderen selbst in diesem Zustand  $U_{\text{HF}}$  variierte, da durch die turbulenten Verdampfungsprozesse die Gasphase dynamisch verändert wurde. Um dies zu kompensieren, wurden Spannungswerte sekundlich über etwa eine Minute aufgenommen und danach der Mittelwert gebildet. Entsprechend ergaben sich die Fehlerbalken in Abbildung 3.8 für die roten Punkte, die

die Standardabweichung des Mittelwerts wiedergeben. Für den Zustand mit Flüssigphase kann die Formel 3.2 eindeutig bestätigt werden, während sie für den Zustand mit Entladungen nur näherungsweise gilt. Die zugehörigen Widerstandswerte sind unter der Formel für  $U_{HF}$  ebenfalls im Diagramm angegeben.

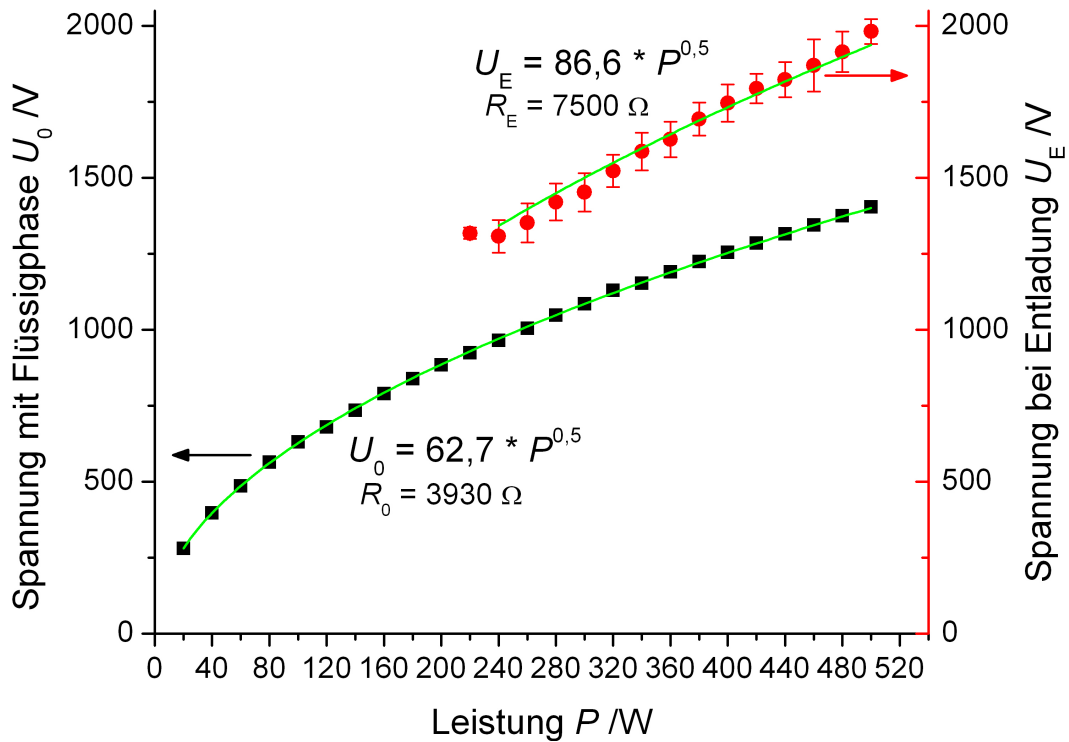


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der HF-Spannung von der HF-Leistung mit durchgängiger Flüssigphase bzw. mit Gasphase und Entladung in der Verengung für eine 5 Ma.-% NaCl-Lösung

### 3.3 Temperaturmessung im HF-Feld

Für die Temperaturmessung im HF-Feld standen zwei voneinander unabhängige Methoden zur Verfügung:

- lokale Bestimmung mittels faseroptischer Temperatursensoren und
- Bestimmung der Oberflächentemperatur mittels einer IR-Kamera.

Die faseroptische Temperaturmessung (mit Sensoren T1 und Geräten T/Guard Link und Omniflex von Neoptix) beruht auf dem Prinzip der optischen Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke eines Halbleiterkristalls [48]. Bei diesem System bedient man sich der Kombination aus einer gewöhnlichen Quarzfaser, an deren einem Ende ein Halbleiter (Galliumarsenid-Kristall) angeordnet ist, und einem Gerät, welches ein optisches bzw. infrarotes Signal in die Faser sendet und das rücklaufende Signal spektral untersucht. So kann das Gerät aus dem Verhältnis von hin- und rücklaufendem Signal die Bandlücke des Halbleiterkristalls bestimmen und damit auf seine Temperatur schließen.

Die IR-Kamera (VarioTHERM von InfraTec) bildet die vom untersuchten Objekt ausgesendete IR-Strahlung auf eine dünne, halbleitende Sensorscheibe ab, die permanent elektrisch gekühlt wird und elektronisch kontaktiert ist. Durch die auftreffende Strahlung verändert sich ihr spezifischer Widerstand durch Temperaturerhöhung, was bei



einer entsprechenden Verschaltung zu einem messbaren Spannungssignal führt. Dieses Signal ist proportional zur Strahlungsleistung des untersuchten Objekts. Die Strahlungsleistung ist entsprechend dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der Temperatur und dem Emissionsgrad der Oberfläche des Objekts verknüpft, so dass der Emissionsgrad des beobachteten Objektes bekannt sein muss. Für die Temperaturbestimmung von Feststoffoberflächen (Glas) kann man näherungsweise von einem idealen schwarzen Strahler mit einem Emissionsgrad von 1 ausgehen. Zudem verfügte die verwendete IR-Kamera über Kalibrierungen für Messungen der Temperatur durch Glasoberflächen hindurch. Bei Messungen von Wasserdampfphasen können die erhaltenen Temperaturwerte zumindest als untere Grenzen gelten, da für sie der Emissionsgrad deutlich kleiner als für flüssiges Wasser ist.

### 3.4 Analytische Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Durch die mit den Entladungsprozessen einhergehenden Stoffumwandlungen konnten organische und anorganische Produkte sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase auftreten. Zur chemischen Analyse entstandener Gase kamen Gaschromatographen in Kombination mit einem Massenspektrometer (GC-MS) bzw. mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) zum Einsatz. Bei dem GC-MS handelte es sich um ein GC-17A/MS-QP5000 von Shimadzu mit einer Dünnfilmsäule (OV1: 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m von Ohio Valley) bzw. ein gleichartiges GC-MS mit einer Dickfilmsäule (DB-1: 60 m x 0,32 mm x 5  $\mu$ m von Agilent Technologies). Als GC-WLD wurde ein GC System 6850A mit Molekularsiebsäule (HP-PLOT: 30 m x 0,32 mm x 12  $\mu$ m von Agilent Technologies) verwendet.

Für die **Analyse niedermolekularer gasförmiger Produkte im durch Entladungen erzeugten Gas ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$ )** wurde der GC-WLD verwendet. Hierfür wurden 50  $\mu$ l des Gases in den GC-WLD eingespitzt. Die Injektortemperatur belief sich auf 50  $^{\circ}C$  und die Säule wurde bei einer konstanten Temperatur von 30  $^{\circ}C$  gehalten. Die Detektortemperatur war stets auf 155  $^{\circ}C$  festgelegt und die Kapillare wurde mit einem Argon-Fluss von 2,4 ml  $min^{-1}$  durchströmt.

Für die **Analyse weiterer Produkte im erzeugten Gas ( $N_2O$ , kurzkettige Alkane und Alkene, halogenierte Alkane)** wurden 25  $\mu$ l-Proben in einen oder beide GC-MS injiziert. Die Injektortemperatur wurde auf 230  $^{\circ}C$  gesetzt. Das Splitverhältnis lag bei 16:1. Die Interface-Temperatur wurde auf 250  $^{\circ}C$  gesetzt und der Bereich der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse je nach den erwarteten Produkten variiert. Für die Säule wurden zwei unterschiedliche Temperaturprogramme (TP) eingestellt:

- (I): Die Säule wurde zuerst für fünf Minuten bei 30  $^{\circ}C$  belassen und anschließend bis 250  $^{\circ}C$  mit 20 K  $min^{-1}$  aufgeheizt.
- (II): Die Säule wurde für die gesamte Messzeit auf einer konstanten Temperatur von 30  $^{\circ}C$  gehalten.

Für die **Analyse hydrophober organischer Verbindungen** in den Flüssigproben mussten diese Substanzen zuerst mit einem organischen Extraktionsmittel aus der wässrigen Phase abgereichert werden. Danach folgte die Aufkonzentration der Produkte durch

teilweises Verdampfen des Extraktionsmittels. Um alle möglichen Produkte mit einer GC-MS-Analyse erfassen zu können, wurde das aufkonzentrierte Extrakt verestert.

- Im Falle der Analyse der Reaktionsprodukte bei der Behandlung von Perfluoroktansäure (PFOA) mit RW wurde die Flüssigextraktion der angesäuerten Ausgangslösung (pH = 1) mit Trichlormethan (TCM) vorgenommen. Die nachfolgende Derivatisierung wurde mit Methanol, welches 20 % Bortrifluorid enthielt, durchgeführt.
- Im Falle der Analyse der Reaktionsprodukte von Tetrahydrofuran (THF) wurden Flüssigextrakte der fast neutralen und der angesäuerten Ausgangslösung (pH = 1) mit Dichlormethan (DCM) hergestellt. Für die Derivatisierung wurden sowohl N,O-Bis-trimethylsilyl-trifluoroacetamid (BSTFA) als auch N-Methyl-N-(tert-Butyldimethylsilyl)trifluoroacetamid (MTBSTFA) eingesetzt.

Von den behandelten Extrakten wurde jeweils 1 µl in beide GC-MS eingespritzt, um eine bestmögliche Auftrennung der Produkte zu erhalten. Für die Analyse der Extrakte aus den THF-Untersuchungen und der Extrakte aus den PFOA-Untersuchungen wurde TP I verwendet.

Zum Nachweis von **ionischen Produkten** in der Flüssigphase wurde ein Ionenchromatograph (IC25A mit AS15-Säule, 2 mm x 250 mm, von Dionex) verwendet. Dabei wurde stets mit KOH-Lösungen bei 25 °C als Eluierungsmittel (Eluentenquelle EG-40) gearbeitet. Für das ionenspezifische Herauslösen von adsorbierten Anionen wurden die Säule mit einem Volumenstrom von 0,4 ml min<sup>-1</sup> durchspült und ein Gradient von KOH im Eluierungsmittel eingestellt. Die KOH-Konzentration wurde von 0 bis 7,5 min auf 10 mM gehalten und anschließend bis 20 min auf 35 mM erhöht. Das Injektionsvolumen der Proben lag stets bei 25 µl.

## 3.5 Analyse der Lichtemission durch optische Emissionsspektroskopie (OES)

Durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Abel vom Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Leipzig wurde die spektroskopische Untersuchung des bei der Wasserdissoziation auftretenden Lichts ermöglicht. Dazu wurde der experimentelle Aufbau in ein Labor dieser Arbeitsgruppe verlegt und mit dem dort vorhandenen Lichtanalysesystem verbunden. Abbildung 3.9 zeigt die Einbindung des Aufbaus, welche das von der Entladungszone kommende Licht durch eine Sammellinse parallelisierte, über einen Spiegel um 90° umlenkte und durch eine Zylinderlinse auf den Eingangsspalt des Spektrometers abbildete. Im Spektrometer befand sich ein steuerbares Blaze-Gitter, welches das Licht spektral aufspaltet und auf einen CCD-Sensor (Princeton Instruments Inc., TE/CCD-1024SF&SB) abbildet. Es wurde in der Regel ein Spektralbereich zwischen 285 und 945 nm analysiert.

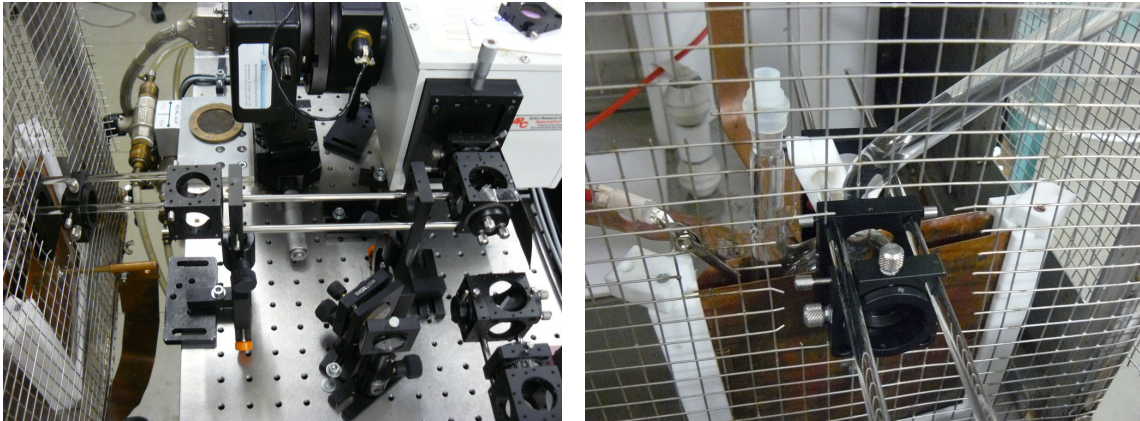


Abbildung 3.9: Einbindung des experimentellen Aufbaus in das spektroskopische Analysesystem. Links ist die Seitenansicht der optischen Bank zu sehen, die das von der Entladungszone kommende Licht über eine Sammellinse (rechts deutlich zu sehen) parallelisiert, umlenkt und auf den Eingangsspalt des Spektrometers abbildet.

### 3.6 Oszilloskopische Untersuchungen

Zur elektrischen Charakterisierung der Prozesse im verwendeten Reaktorsystem wurden oszilloskopische Messungen durchgeführt. Es kam der Reaktor Typ I zum Einsatz, der mit einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung gefüllt, mit zwei isolierten Leiterkabeln und einer um das Glasrohr gelegten Stromzange versehen wurde. Der Messaufbau ist in der Abbildung 3.10 schematisch dargestellt.

Die beiden Leiterkabel waren an ihren Enden abisoliert, um Spannungssignale aufnehmen zu können. Die Kabel wurden von zwei Seiten in den Quarzreaktor bis zur Verengung eingeführt (eins oberhalb und eins unterhalb von ihr endend), so dass ein Abstand zwischen den Kabelenden von etwa 2 cm bestand. Dadurch war es möglich den Spannungsabfall, d.h. die Potenzialdifferenz, in der Lösung entlang der Verengung zu messen. Diese Potenzialdifferenz  $\Delta\Phi = U_{\text{Verengung}}$  ist mit der lokal vorherrschenden Stromdichte  $j$  korreliert, welche in der Verengung deutlich erhöht wird. Dies kann zu extrem hohen lokalen Feldstärken  $E$  führen:

$$j = \sigma E = \sigma \frac{d\Phi}{ds} . \quad \text{Formel 3.3}$$

An den äußeren Enden der Leiterkabel und an der HF-Elektrode wurden Spannungstastköpfe TK1 und 2 (RT-ZP10, Rohde & Schwarz) sowie TK3 (P5100, Tektronix) angebracht, die mit dem Oszilloskop (RTO 1024 von Rohde & Schwarz) verbunden wurden. Die Stromzange SZ (94430, EATON) misst die durch ihre innere Querschnittsfläche fließende Stromstärke und leitet das daraus resultierende Spannungssignal an das Oszilloskop weiter. Demnach misst die Stromzange in dem verwendeten Aufbau den durch die Elektrolytlösung von der HF-Elektrode bis zur Abschirmung fließenden Strom. Der Spannungstastkopf TK3 war an der HF-Elektrode angebracht und maß die vom HF-Generator eingestellte HF-Spannung. Oberhalb von Potenzialdifferenzen von 400 V zwischen TK1 und TK2 musste auf Grund des Messbereichs des TK2 durch TK3, welcher über einen größeren Spannungsteiler verfügte, ersetzt werden. Dadurch

entfiel die Messung der globalen Spannung für die Untersuchungen ab HF-Leistungen von mehr als 250 W.

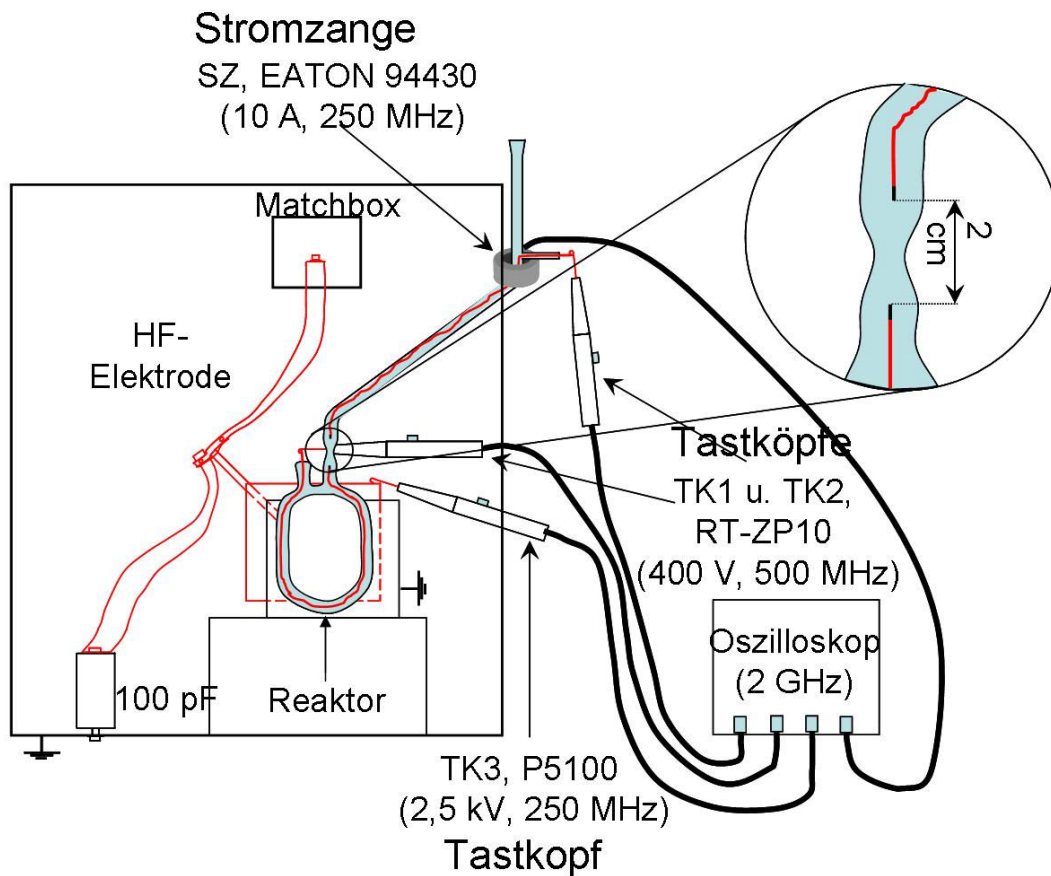


Abbildung 3.10: Skizze des experimentellen Aufbaus für die oszilloskopischen Messungen, der u. a. die Stromzange (SZ) und die drei Spannungstastköpfe (TK) enthält, welche mit dem Oszilloskop verbunden waren

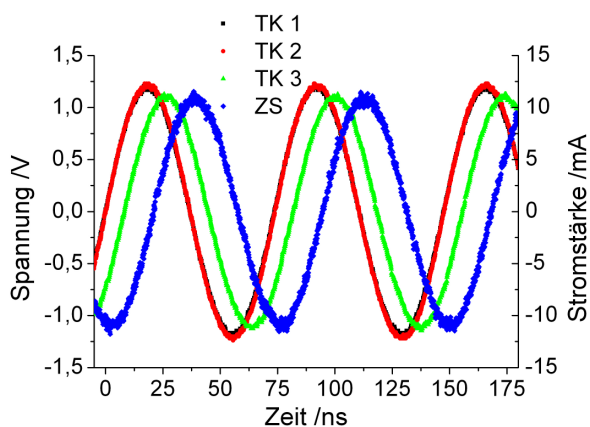


Abbildung 3.11: Phasenverschiebung der Messsignale von Stromzange (SZ, blau) und Tastkopf TK3 (grün) zu den Messsignalen von TK1 und TK2 (schwarz und rot) bei 13,56 MHz

Die Phasenverschiebungen der Messsignale von TK3 und SZ betrugen  $-40^\circ$  und  $-100^\circ$  in Bezug auf die Spannungssignale von TK1 und TK2.

Einer Korrektur bedurften die gemessenen Phasenwinkel der Signale von SZ und TK3, da der messbare Phasenwinkel von der unterschiedlichen Kabellänge der Messsonden beeinflusst wird. Zur Bestimmung der sondenspezifischen Phasenverschiebung wurden den Sonden ein Spannungssignal bei  $f = 13,56$  MHz mit Hilfe eines Impedanzspektrometers (4285A, Hewlett Packard,  $100 \text{ kHz} \leq f \leq 30 \text{ MHz}$ ) vorgegeben und die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Messsignalen mit dem Oszilloskop bestimmt (siehe Abbildung 3.11). Die Phasenverschiebungen der Messsignale von TK3 und SZ betrugen  $-40^\circ$  und  $-100^\circ$  in Bezug auf die Spannungssignale von TK1 und TK2.

### 3.7 UV/VIS-Spektroskopie

Bei dieser Art der Spektroskopie werden die optische Absorption oder die Transmission von Flüssigkeiten oder Gasen in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1000 nm erfasst, wobei bei den Untersuchungen ein faseroptisches Spektrometer (SD 2000, Ocean Optics) zum Einsatz kam. Für die Untersuchungen wurde eine Deuterium-Halogen-Lichtquelle von Top Sensor Systems verwendet. Die Dicke der verwendeten optischen Faser betrug 100  $\mu\text{m}$ . Dabei wurden die Transmissions- oder Absorptions-Spektren der interessierenden Proben mit denen einer Referenzprobe verglichen.

Die UV/VIS-Spektroskopie wurde verwendet, um die Phenolkonzentration in wässrigen Elektrolytlösungen zu bestimmen. Phenol hat charakteristische Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich (von 250 bis 285 nm und für Wellenlängen  $\lambda < 230$  nm [49]). Entsprechend lässt sich mit dieser Methode auch die zeitliche Konzentrationsentwicklung erfassen. Die Absorptionsspektren der phenolhaltigen Elektrolytlösungen wurden mit einer Elektrolytlösung ohne Phenol als Referenzprobe erstellt. Phenolhaltige Elektrolytlösungen bekannter Konzentration dienten zur Kalibrierung. Fehler bei der Interpretation der Ergebnisse könnten auftreten, wenn die durch die RW-Behandlung gebildeten Reaktionsprodukte im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren wie Phenol selbst.

### 3.8 Leitfähigkeitsmessung

In aller Regel wurde teilentsalztes (TE) Wasser verwendet. Es wies eine typische Restleitfähigkeit  $\sigma$  von etwa  $3 \mu\text{S cm}^{-1} = 3 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  auf. Fast alle Elektrolytlösungen wurden unter Verwendung dieses TE-Wassers hergestellt. Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde mit dem EC 300 von VWR gemessen.

### 3.9 Verwendete Chemikalien

In der Tabelle 3.1 werden die Salze, Säuren und Basen spezifiziert, welche bei der Herstellung der Elektrolytlösungen zum TE-Wasser hinzugefügt wurden. Die für spezielle Untersuchungen eingesetzten Chemikalien sind in der Tabelle 3.2 aufgeführt.

### 3.9 Verwendete Chemikalien

Substanz	Summenformel	Konzentration /Ma.-%	Hersteller	Bemerkung
Natriumchlorid	NaCl	> 99,5	Merck	zur Analyse
Kaliumchlorid	KCl	> 99,5	Merck	zur Analyse
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 99	Merck	wasserfrei zur Analyse
Kaliumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 99	Merck	zur Analyse
Natriumcarbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	> 99,9	Merck	wasserfrei zur Analyse
Natriumnitrat	NaNO <sub>3</sub>	> 99,5	Merck	zur Analyse
Kaliumnitrat	KNO <sub>3</sub>	> 99	Merck	zur Analyse
Ammoniumchlorid	NH <sub>4</sub> Cl	> 99,8	Th. Geyer	für Laborgebrauch
Tetramethylammoniumchlorid	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl	> 98	Merck	zur Synthese
Magnesiumperchlorat	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O	≈ 83	Merck	Trocknungsmittel
Salzsäure	HCl	≈ 37	Merck	extra rein
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	≈ 65	Merck	für die Analyse
Natriumhydroxid	NaOH	> 99	Merck	Plätzchen zur Analyse
Kaliumhydroxid	KOH	> 85	Merck	Plätzchen zur Analyse

Tabelle 3.1: Spezifikation der verwendeten Elektrolyte entsprechend der Herstellerangaben

Substanz	Summenformel	Konzentration /Ma.-%	Hersteller	Bemerkung
Natriumdodecylsulfat	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	> 99	Merck	für biochemische Zwecke und Tensiduntersuchungen
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	> 99,9	Merck	wasserfrei
Perfluoroktansäure	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	≈ 96	Sigma-Aldrich	
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	> 99	Sigma-Aldrich	gereinigt durch Redestillation
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	> 99,9	Merck	zur Analyse
Phenolphthalein	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	> 99	Sigma-Aldrich	zur Titration, pH Indikator

Tabelle 3.2: Für spezielle Untersuchungen verwendete Chemikalien

## 4 Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Phasen des Phänomens

Wie in der kurzen Beschreibung des Phänomens im Kapitel 1 angedeutet, gibt es drei unterschiedliche Zustände des Gesamtsystems, welche durch die Art der Phase in der Verengung bestimmt werden. Zu unterscheiden sind Perioden mit reiner Flüssigphase, mit einem Wechsel zwischen Flüssig- und Gasphase (periodische Blasenbildung) sowie ein Zustand mit permanent präsenter Gasphase mit einem Flüssigkeitsfilm auf der Glasinnenwand. Insbesondere die letzte Phase ist durch die eigentliche stabile Entladung gekennzeichnet. Die einzelnen Phasen werden nachfolgend näher charakterisiert.

#### 4.1.1 Erwärmungsphase

Nach dem Einschalten der HF-Leistung bildet sich eine Spannung zwischen den HF-Elektroden aus. Dabei haben die Temperatur, die Glasart und die Glasform sowie die Konzentration der Elektrolytlösung einen Einfluss auf die sich einstellende Spannung zwischen den Elektroden und in der Lösung bei konstanter Leistung, was im weiteren Verlauf des Abschnitts 4.1 erläutert wird.

In Voruntersuchungen, die im Anhang A.3 erläutert werden, hat sich gezeigt, dass die Lösung im Reaktor zwischen den Elektroden vorrangig dielektrisch (Formel 2.26) erwärmt wird, wenn sie über eine vernachlässigbare Leitfähigkeit verfügt. Sind jedoch nennenswerte Konzentrationen an Ionen in der Lösung enthalten, wird diese vor allem ohmsch (Formel 2.14) erwärmt. Prinzipiell wirken in einer Lösung stets der dielektrische und der ohmsche Erwärmungsmechanismus parallel, so dass sich eine zusammengefasste Erwärmungsleistung

$$P_Z = V \left( \sigma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \right) \langle E \rangle^2 \quad \text{Formel 4.1}$$

definieren lässt. Der dielektrische Verlust ( $\varepsilon_r''$ ) ist eine Funktion der Frequenz und für Wasser nur im Bereich von 100 MHz bis 1 THz größer als 0,1. Bei dem in dieser Arbeit angewandten Frequenzbereich um 13,56 MHz ist der dielektrische Verlust von Lösungen im Bereich von 0,05 (Formel 2.20 für 25 °C). Mit wachsender Salzkonzentration sinkt der dielektrische Verlust (Formel 2.25). Setzt man den Wert 0,05 in den Term  $\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''$  ein, so erhält man einen entsprechenden Wert für die Leitfähigkeit, bei dem beide Summanden in Formel 4.1 gleich groß sind. Entsprechend ist für Leitfähigkeiten  $\sigma \gg \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \approx 4 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$  der dielektrische Term in Formel 4.1 vernachlässigbar. Dies ist für alle in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytkonzentrationen der Fall.

Der theoretisch begründeten Erwärmungsleistung  $P_Z$  wird in den folgenden Experimenten die experimentell bestimmte Erwärmungsleistung gegenüber gestellt, die sich aus der gemessenen Temperaturerhöhung pro Zeiteinheit zu Beginn der Erwärmung  $\dot{T}$  (Aufheizrate) ergibt. Der Temperaturanstieg zum Zeitpunkt  $t = 0$ , zu dem die HF-Leistung eingeschaltet wird, wird auch als adiabatische Temperaturerhöhung bezeichnet, da zu diesem Zeitpunkt Wärmeverluste auf Grund der sehr geringen Temperaturdif-



ferenzen zur Umgebung vernachlässigbar sind. Die Leistung für die Erwärmung definiert sich durch

$$P_{\text{Erwärmung}} = c_{\text{Wärme}} V \rho \dot{T}, \quad \text{Formel 4.2}$$

wobei

$c_{\text{Wärme}}$  die spezifische Wärmekapazität der Lösung und  
 $\rho$  die Dichte der Lösung  
bezeichnen.

#### 4.1.1.1 Erwärmungsverhalten der Lösung in einem homogenen Feld

Um das allgemeine Erwärmungsverhalten von verschiedenen Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration in einem RW-Feld mit einer Frequenz von 13,56 MHz zu untersuchen, wurden Messungen mit NaCl, NaOH, HCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einer pneumatischen Wanne (modellhaft bestehend aus zwei Duran-Glasplatten, siehe Abbildung 2.4, mit mittlerer Dicke  $s_G = 5,2 \text{ mm}$ ,  $\epsilon'_r = 4,7$ , und einem Weg in der Lösung von  $s_L = 42,6 \text{ mm}$ ) vorgenommen. Diese Messungen haben für das Verständnis des Entladungsphänomens eine geringe Relevanz, jedoch erlauben sie die Charakterisierung der Feldstärke in der Lösung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration, die mit Hilfe der Literatur nicht vorhergesagt werden konnte. Des Weiteren konnte der theoretisch vorhergesagte Debye-Falkenhagen-Effekt experimentell bestätigt werden. Diese beiden Sachverhalte sollen den Umfang des Unterabschnitts rechtfertigen.

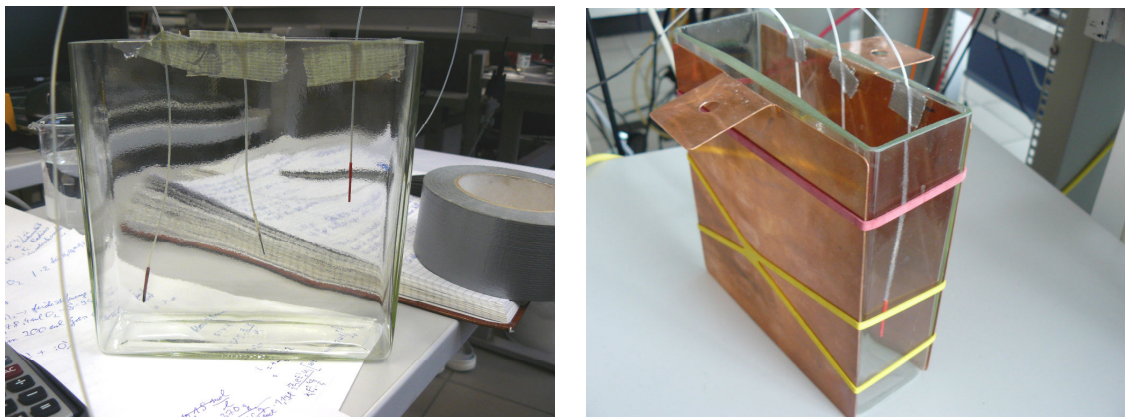


Abbildung 4.1: Pneumatische Wanne mit drei Temperatursensoren (links) und Wanne zusätzlich mit zwei Elektroden, fixiert durch Gummibänder, versehen (rechts)

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, wurden drei faseroptische Temperatursensoren in drei unterschiedlichen Positionen mittels Klebeband im Inneren der Wanne befestigt. Anschließend wurden zwei Kupferbleche als Elektroden planparallel an beide Seiten der pneumatischen Wanne angelegt und durch Gummibänder befestigt. So vorbereitet wurde die Wanne jeweils bis zu einem Eichstrich mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt ( $V \approx 760 \text{ ml}$ ), in das Abschirmgehäuse gestellt und mit dem System elektrisch verbunden. So konnten Aufheizraten für TE-Wasser und die genannten Elektrolyte gemessen werden.



Diese Untersuchungen wurden nicht bei konstanter HF-Leistung, sondern bei einem konstant gehaltenen äußeren elektrischen Feld durchgeführt. Daher **wurden die HF-Spannung für alle Untersuchungen bei einem Wert von 2000 V stabil gehalten** und der automatische Abgleich der Gesamtimpedanz eingeschaltet. Je nach Konzentration und Temperatur der Lösung ergab sich dabei eine andere HF-Leistung. Durch Anpassen der zeitlichen Temperaturverläufe an eine Exponentialfunktion wurden Aufheizraten  $\dot{T}$  zu Beginn der Energieeinstrahlung ermittelt:

$$T(t)|_{t>t(\text{HF-ein})} = T(t(\text{HF-ein})) + B \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right), \quad \text{Formel 4.3}$$

wobei

$$\dot{T} = \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=t(\text{HF-ein})} = \frac{B}{t_0} \exp\left(-\frac{t(\text{HF-ein})}{t_0}\right), \quad \text{Formel 4.4}$$

oder

$$T(t)|_{t>t(\text{HF-ein})} = T(t(\text{HF-ein})) + B \exp\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad \text{Formel 4.5}$$

wobei

$$\dot{T} = \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=t(\text{HF-ein})} = \frac{B}{t_0} \exp\left(\frac{t(\text{HF-ein})}{t_0}\right). \quad \text{Formel 4.6}$$

Die Anpassung mit Formel 4.5 war notwendig, da bei sehr niedrigen Konzentrationen (3 und 5 mM) die Aufheizrate  $\dot{T}$  erstaunlicherweise leicht mit der Zeit zunahm, während sie bei höheren Konzentrationen erwartungsgemäß abnahm oder konstant blieb. Der Grund dafür liegt im Debye-Falkenhagen-Effekt, der im weiteren Verlauf dieses Abschnitts erläutert wird.

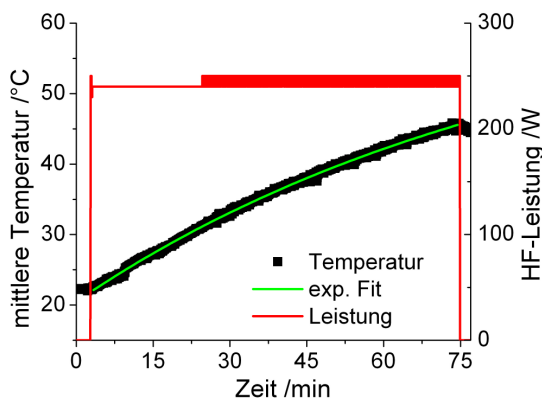


Abbildung 4.2: Zeitliche Entwicklung von Temperatur und HF-Leistung für TE-Wasser in der pneumatischen Wanne

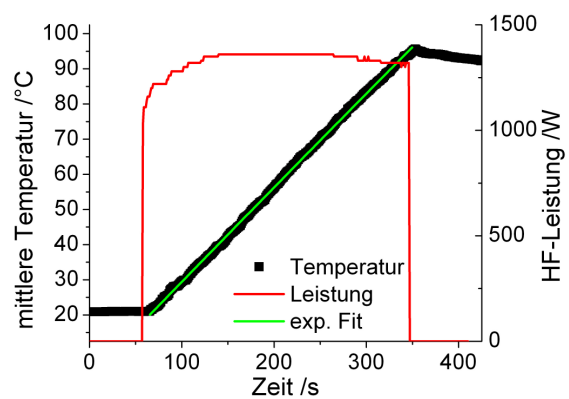


Abbildung 4.3: Zeitliche Entwicklung von Temperatur und HF-Leistung für eine 5 mM NaCl-Lösung in der pneumatischen Wanne

In Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 sind exemplarisch die Temperaturentwicklungen und die HF-Leistungen für TE-Wasser bzw. für eine 5 mM NaCl-Lösung in der Wanne bei einer konstanten HF-Spannung von 2000 V dargestellt. Es konnten die Ergebnisse

des Erwärmungsversuchs von TE-Wasser bei Zugabe von NaCl-Lösungen im Anhang A.3 prinzipiell bestätigt werden. Dort konnte gezeigt werden, dass das Einspritzen einer NaCl-Lösung in TE-Wasser zu einer signifikanten Erhöhung der Aufheizrate führte und sich die Temperaturfront mit der NaCl-Fracht ausbreitete. Demnach führen bereits niedrige Konzentrationen (bis 10 mM) von Ionen in wässrigen Lösungen zu einer signifikant schnelleren und stärkeren Erwärmung der gleichen Flüssigkeitsmenge im Vergleich zu TE-Wasser, wenn das äußere Potenzial (HF-Spannung) gleich gewählt wird. Entsprechende Messungen wurden für viele weitere Konzentrationen und die zu Beginn des Abschnitts 4.1.1.1 genannten Elektrolyte durchgeführt, wobei jeweils die Aufheizrate ermittelt wurde. Mit der Formel 4.2 ließen sich damit die Erwärmungsleistungen berechnen, wobei auf die Abhängigkeiten der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität der Lösungen von der Elektrolytkonzentration zu achten war.

$$\rho_L = \rho_{LM} \frac{1 + n_m M_l}{1 + n_m \rho_{LM} V_{\text{schein},l}} \quad \text{Formel 4.7}$$

$$c_{\text{Wärme},L} = \frac{n_m c_{\text{Wärme},\text{schein},l} + c_{\text{Wärme},LM}}{1 + n_m M_l} \quad \text{Formel 4.8}$$

Zur Ermittlung der Dichte der Lösung  $\rho_L$  wurde die Formel 4.7 [50,51] verwendet, wobei sich die mit  $l$  indizierten Größen auf den jeweiligen Elektrolyten und die mit LM indizierten auf das Lösungsmittel beziehen. Die weiteren Größen stellen die Molalität  $n_m$  der Lösung (in  $\text{mol kg}^{-1}$ ), die molare Masse  $M$  und das scheinbare Volumen des Elektrolyten  $V_{\text{schein},l}$  dar. Die letzte Größe wurde in den zitierten Arbeiten aus den experimentell bestimmten Volumina der Lösungen unterschiedlicher Konzentration berechnet und drückt die Zu- oder Abnahme des Volumens durch Zugabe eines Elektrolyten aus. Näherungsformeln für die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasser und der scheinbaren Dichte des Elektrolyten sind in [52] und den dort genannten Referenzen zu finden. Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Lösung  $c_{\text{Wärme},L}$  wurde Formel 4.8 [50,51,52] zugrunde gelegt. Darin repräsentiert  $c_{\text{Wärme},\text{schein},l}$  die experimentell ermittelte scheinbare Wärmekapazität des Elektrolyten (äquivalent zu  $V_{\text{schein},l}$  zu verstehen).

Abbildung 4.4 stellt den aus der gemessenen Erwärmungsleistung und der insgesamt angewandten HF-Leistung berechneten Wirkungsgrad der Erwärmung dar. In der Abbildung 4.5 sind die gemessenen Erwärmungsleistungen pro Volumen in Abhängigkeit von der NaCl- und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration zusammengefasst. Die entsprechenden Abhängigkeiten für NaOH und HCl sind mit denen von NaCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vergleichbar. Es wird deutlich, dass sowohl die Erwärmungsleistungen als auch die Wirkungsgrade der Erwärmung im Bereich  $1 \leq c \leq 100 \text{ mM}$  ( $M = \text{mol l}^{-1}$ ) stark von der Konzentration abhängig sind. Die höchste Erwärmungsleistung und der höchste Wirkungsgrad sind bei einer Konzentration von 3 mM zu finden. Bei weiter steigender Konzentration nehmen beide Werte bis etwa 0,7 M ab und steigen bei höheren Konzentrationen wieder leicht an.

Das Vorhandensein eines Maximums der volumenbezogenen Erwärmungsleistung bei einer Elektrolytkonzentration von 3 mM resultiert weder aus der ohmschen Erwärmung, die durch ihre Abhängigkeit von der Leitfähigkeit direkt proportional zur Konzentration ist, noch aus der dielektrischen Erwärmung, die bei der verwendeten Frequenz klein ist.

Die Bestimmung der jeweiligen Erwärmungsleistung setzt jedoch die Kenntnis der Feldstärke in der Lösung voraus. Sie könnte sich durch Variation der Elektrolytkonzentration trotz gleicher Spannung an den Elektroden ändern.

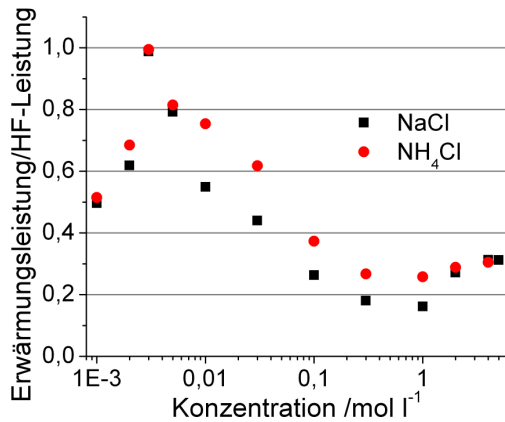


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Erwärmung von der Konzentration an NaCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$

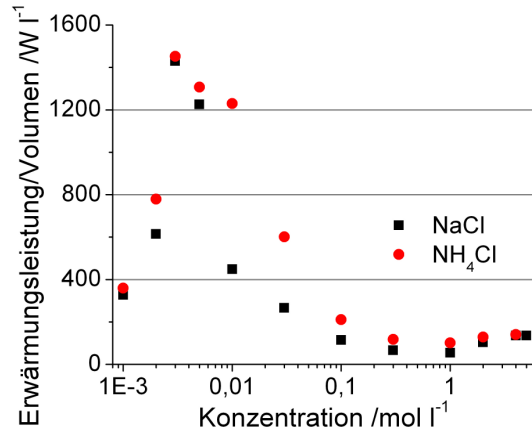


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der gemessenen Erwärmungsleistung pro Volumen von der Konzentration an NaCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Lösung

Durch Gleichsetzen von Formel 2.14 und Formel 4.2 lässt sich die Feldstärke in der Lösung abschätzen, wobei hier der dielektrische Erwärmungsmechanismus durch die Wassermoleküle vernachlässigt wird:

$$E_{0,L} = \sqrt{\frac{2c_{\text{Wärme}}\rho\dot{T}}{\sigma}}. \quad \text{Formel 4.9}$$

Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich zwischen der bei 50 Hz gemessenen Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 3.8) und der nach Formel 4.9 berechneten Feldstärke  $E_L$  in der Lösung. Die Leitfähigkeit wächst im betrachteten Bereich fast linear mit der Konzentration, wie es typisch für starke Elektrolyte ist. Während jedoch bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen (1 - 5 mM) noch hohe berechnete Feldstärken zwischen 6 und 10  $\text{kV m}^{-1}$  in der Lösung vorliegen, vermindern sich diese deutlich mit steigenden Konzentrationen. Zwischen 3 mM und 4 M verringert sich die Feldstärke näherungsweise um den Faktor 100. Dies muss – in Analogie zu einem elektrischen Leiter, in dem nahezu keine Feldstärke existiert – mit der steigenden Leitfähigkeit der Lösung erklärt werden, die für einen verminderten Potenzialabfall sorgt. Die maximal mögliche Feldstärke wird durch die Formel 2.32 beschrieben, wodurch die Abnahme der Feldstärke im Konzentrationsbereich zwischen 5 mM und 0,7 M erklärt wird. Bei niedrigeren Konzentrationen ist die Diskussion jedoch schwieriger. Dort findet der Wechsel statt, wo die Lösung eher als Dielektrikum und nicht als Leiter betrachtet werden muss. Ist die Lösung ein Dielektrikum, gilt für die Feldstärke in ihr näherungsweise die Formel 2.30. Die Feldstärke in der Lösung muss mit steigender Elektrolytkonzentration von dem Wert nach Formel 2.30 abweichen und maximal den Wert nach Formel 2.32 annehmen, da die von außen bereitgestellte Leistung keine höheren Erwärmungsleistungen in der Lösung (durch die Bewegung von Ionen gegen das viskose Lösungsmittel) zulässt.

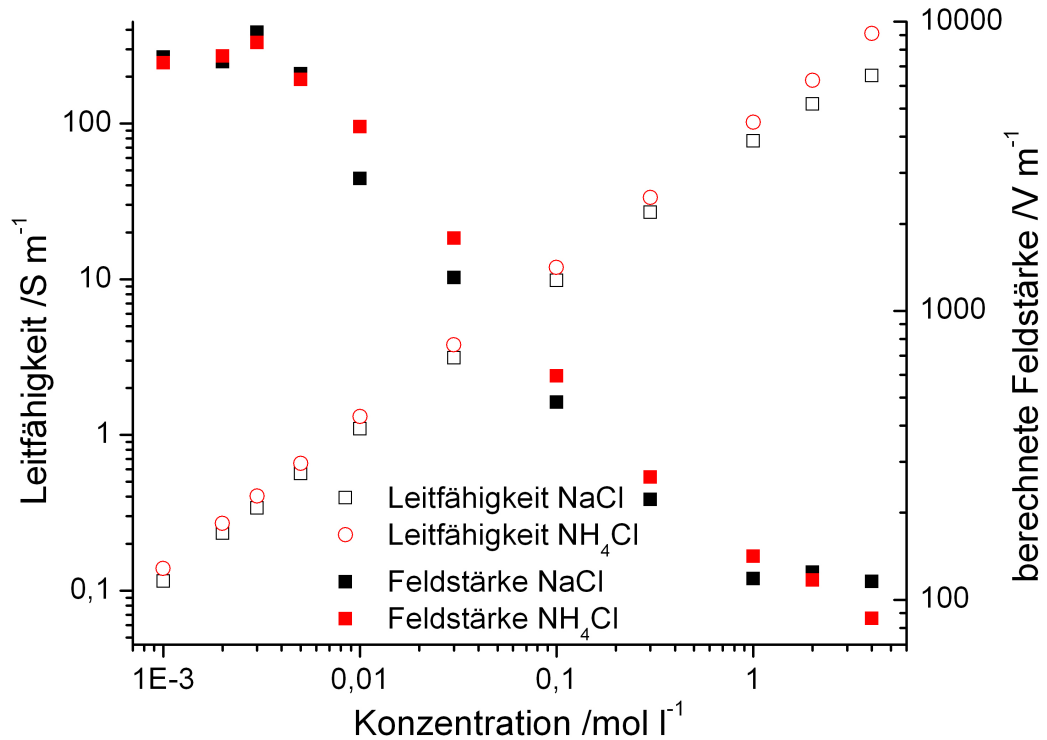


Abbildung 4.6: Vergleich der gemessenen Leitfähigkeit und der aus der Erwärmungsleistung berechneten Feldstärke  $E_L$  in der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration an NaCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Für TE-Wasser wurde eine adiabatische Temperaturerhöhung von  $8 \times 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$  gefunden. Mit  $c_{\text{Wärme}} = 4,19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $\rho_L = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  erhält man eine Erwärmungsleistung von 25 W, wobei die HF-Leistung 250 W betrug. Setzt man  $P_{\text{Erwärmung}} = P_Z$  und stellt zur Berechnung der Feldstärke in der Lösung Formel 4.1 um, so erhält man  $E_L \approx 14 \text{ kV m}^{-1}$  für TE-Wasser. Damit steigt, der Abbildung 4.6 folgend, die Feldstärke zu kleineren Konzentrationen unterhalb von 1 mM hin offenbar kaum noch an.

Das lokale Maximum der Feldstärke bei 3 mM in Abbildung 4.6 ist mit den bisher vorgestellten Modellen nicht erklärbar, da nach ihnen unter der Annahme einer kontinuierlich mit sinkender Konzentration fallenden Leitfähigkeit ein monotoner Anstieg der Feldstärke mit abnehmender Elektrolytkonzentration zu erwarten wäre.

Das Vorhandensein eines Maximums könnte allerdings auf einen Relaxationsprozess zurückgeführt werden, wie ebenfalls durchgeführte impedanzspektroskopische Messungen vermuten lassen. Die entsprechenden Ergebnisse sind für NaCl in Abbildung 4.7 für unterschiedliche Konzentrationen, folgend in der Einheit M (Molar) =  $\text{mol l}^{-1}$  angegeben, und in Abbildung 4.8 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Vergleichbare Abhängigkeiten ergaben sich auch für die weiteren Elektrolyte. Zur Messung wurde die pneumatische Wanne wie zuvor mit der Lösung gefüllt, mit den eng anliegenden Elektroden versehen und über sehr dünne Drähte mit dem Impedanzspektrometer (4285A, Hewlett Packard, Messbereich  $100 \text{ kHz} \leq f \leq 30 \text{ MHz}$ ) verbunden. Die Wirkung der Zuleitungen auf Impedanz und Phasenwinkel der Gesamtanordnung wurde durch eine vor den Messungen durchgeführte Referenzmessung kompensiert. Zunächst werden die erhaltenen Phasenwinkel direkt dargestellt, ohne den Einfluss der Glaswände zu eliminie-

ren. Sie zeigten ausgeprägte Maxima in Abhängigkeit von Elektrolytkonzentration und Temperatur.

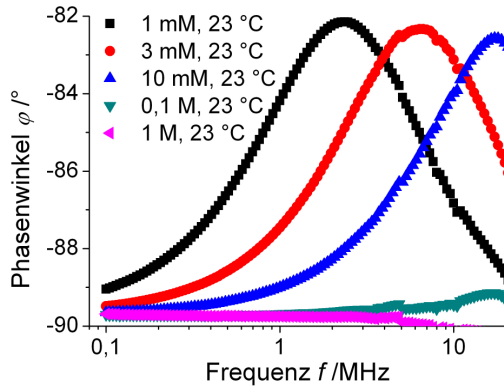


Abbildung 4.7: Abhängigkeit des gemessenen Phasenwinkels von der Kreisfrequenz für mehrere NaCl-Konzentrationen

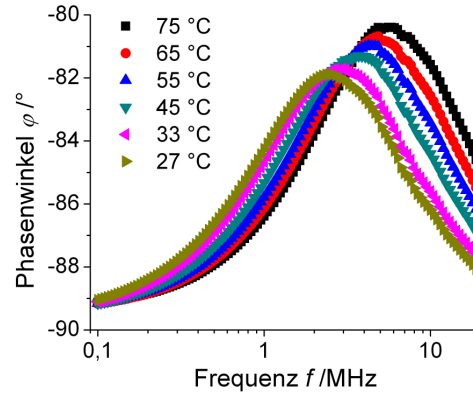


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des gemessenen Phasenwinkels von der Kreisfrequenz für mehrere Temperaturen der 1 mM NaCl-Lösung

Die beiden Glaswände können als ideale Kondensatoren mit nahezu verlustfreien Dielektrika aufgefasst werden. Würde auch die Elektrolytlösung einen idealen Kondensator darstellen, so sollten Spannung und Stromstärke um den Phasenwinkel  $\varphi = -90^\circ$  verschoben sein. Offensichtlich verhält sich die Gesamtanordnung einschließlich der Lösung laut Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 bei bestimmten Konzentrationen, Temperaturen und Frequenzen des äußeren Feldes jedoch signifikant anders. Dabei ist die Lage des Maximums von  $\varphi$  in Bezug auf die Frequenz von der Elektrolytkonzentration und der Temperatur abhängig, wobei mit steigender Temperatur die Ausprägung des Maximums von  $\varphi$  zunimmt. Um den Verlauf von Impedanz  $Z$  und Phasenwinkel  $\varphi$  verstehen und auf die Eigenschaften der Elektrolytlösung zurückführen zu können, wurde die Messanordnung als eine Reihenschaltung von idealer Kapazität  $C_G$ , die das Glas der zwei Wände der pneumatischen Wanne repräsentiert, und verlustbehafteter Kapazität  $C_L$ , welche die Lösung darstellt, modelliert. Nach einer komplexen Wechselstromrechnung für diese Schaltung (siehe Anhang A.4) ergeben sich für die Impedanz und den Tangens des Phasenwinkels die Ausdrücke

$$Z = \frac{C_{G,0}\varepsilon'_G\varepsilon''_L - i[C_{L,0}(\varepsilon'^2_L + \varepsilon''^2_L) + C_{G,0}\varepsilon'_L\varepsilon'_G]}{\omega C_{G,0}C_{L,0}\varepsilon'_G(\varepsilon'^2_L + \varepsilon''^2_L)}, \quad \text{Formel 4.10}$$

$$\tan \varphi = -\frac{C_{L,0}(\varepsilon'^2_L + \varepsilon''^2_L) + C_{G,0}\varepsilon'_L\varepsilon'_G}{C_{G,0}\varepsilon'_G\varepsilon''_L}. \quad \text{Formel 4.11}$$

Für die Kapazitäten mit dem Index 0 (Leerkapazität) gilt Formel 4.12, die den allgemeinen Ausdruck für einen idealen Plattenkondensator darstellt. Dabei stellen  $A_l$  die Querschnittsfläche und  $s_l$  die dazu senkrechte Ausdehnung des Mediums im Kondensator dar.

$$C_{l,0} = \varepsilon_0 \frac{A_l}{s_l}. \quad \text{Formel 4.12}$$

Mit Hilfe der gemessenen Größen Betrag der Impedanz  $|Z|$  und Phasenwinkel  $\varphi$  lassen sich die dielektrischen Größen, welche die Lösung beschreiben, bestimmen:

$$\varepsilon'_L = \sqrt{\frac{\varepsilon''_L}{|Z|\cos(\varphi)\omega C_{L,0}}} - \varepsilon''_L{}^2, \quad \text{Formel 4.13}$$

$$\varepsilon''_L = \frac{1}{\omega C_{L,0}} \left[ \frac{1}{|Z|\cos(\varphi)} \left( |Z|\sin(\varphi) + \frac{1}{\omega C_{G,0}\varepsilon'_G} \right)^2 + |Z|\cos(\varphi) \right]^{-1}. \quad \text{Formel 4.14}$$

Da nur die Kapazität der Gesamtanordnung mit und ohne Lösung gemessen werden konnte, musste die Leerkapazität  $C_{L,0}$  als Parameter in der Gleichung verbleiben, während  $C_{G,0}$  mit Hilfe einer Messung mit der luftgefüllten Wanne bestimmt werden konnte. Die DK des Glases der pneumatischen Wanne wurde als frequenzunabhängig angenommen und das Produkt  $C_{G,0}\varepsilon'_G$  wurde so modifiziert, dass sich sinnvolle Werte für die DK der Lösung bei niedrigen Frequenzen (Formel 2.21 für die Temperaturabhängigkeit und Formel 2.24 für die Konzentrationsabhängigkeit mit der Hydrationszahl  $H_N = 4,6$  [53]) ergaben. Im Ergebnis lag die Leerkapazität des Glases nur etwa 15 % über dem theoretisch mit Formel 4.12 aus den geometrischen Abmessungen berechneten Wert. Für die Messungen bei variabler Temperatur musste eine leichte Abhängigkeit der DK des Glases von der Temperatur angenommen werden, um die zu erwartenden Werte der DK der Lösung bei niedrigen Frequenzen zu erhalten.

Mit diesem Vorgehen ergaben sich die in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 dargestellten Frequenzabhängigkeiten von Real- und Imaginärteil der DK von NaCl-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bzw. Temperaturen. Dabei zeigen sich eindeutig Verläufe, die adäquat durch Relaxationseffekte beschrieben werden können. Die Dispersion der dielektrischen Größen folgt prinzipiell sehr gut den Formeln für die Debye-Relaxation (Formel 2.19 und Formel 2.20). Allerdings tritt der hier beschriebene Relaxationseffekt bei um drei Größenordnungen niedrigeren Frequenzen auf, wenn man die klassische Orientierungspolarisation des Wassermoleküls [54] zum Vergleich heranzieht.

In Abbildung 4.9 sieht man, dass der Realteil der DK der NaCl-Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1 und 10 mM für niedrige Frequenzen gegen den zu erwartenden Wert von etwa 79,5 bei 22 °C strebt. Mit steigender Frequenz kommt es zu einer Erniedrigung des Realteils der DK der Lösung bei gleichzeitiger starker Zunahme des Imaginärteils. Das Maximum von  $\varepsilon''_L(\omega, c)$  scheint mit dem Wendepunkt von  $\varepsilon'_L(\omega, c)$  zusammen zu fallen. Beide Effekte entsprechen der klassischen Debye-Theorie, wie sie auch für reines Wasser im höheren Frequenzbereich gilt. Dabei hängen die Lage des Maximums von  $\varepsilon''_L(\omega, c)$  bezüglich der Kreisfrequenz  $\omega$ , die Höhe dieses Maximums, der Verlauf von  $\varepsilon'_L(\omega, c)$  und die Lage von dessen Minimum bezüglich  $\omega$  von der Konzentration an NaCl in der Lösung ab. Während  $\varepsilon''_L(\omega, c)$  bei hohen  $\omega$  wieder zu verschwinden scheint, zeigt  $\varepsilon'_L(\omega, c)$  eine erneute Zunahme. Bei der Debye-Relaxation des Wassers würde man einen Verbleib des Realteils der DK auf dem niedrigen Niveau jenseits der Relaxationsfrequenz erwarten. Noch ist unklar, ob der experimentell ermittelte Realteil der DK tatsächlich wieder mit steigender Frequenz jenseits der Relaxationsfrequenz ansteigt oder ob es sich um Messfehler am oberen Ende des Messbereichs des

Impedanzspektrometers bzw. Einflüsse der Messanordnung bei hoher Frequenz handelt. Die Kurven für die 10 mM Lösung scheinen außerdem bezüglich ihres Wertebereichs von den Kurven bei niedrigeren Konzentrationen abzuweichen.

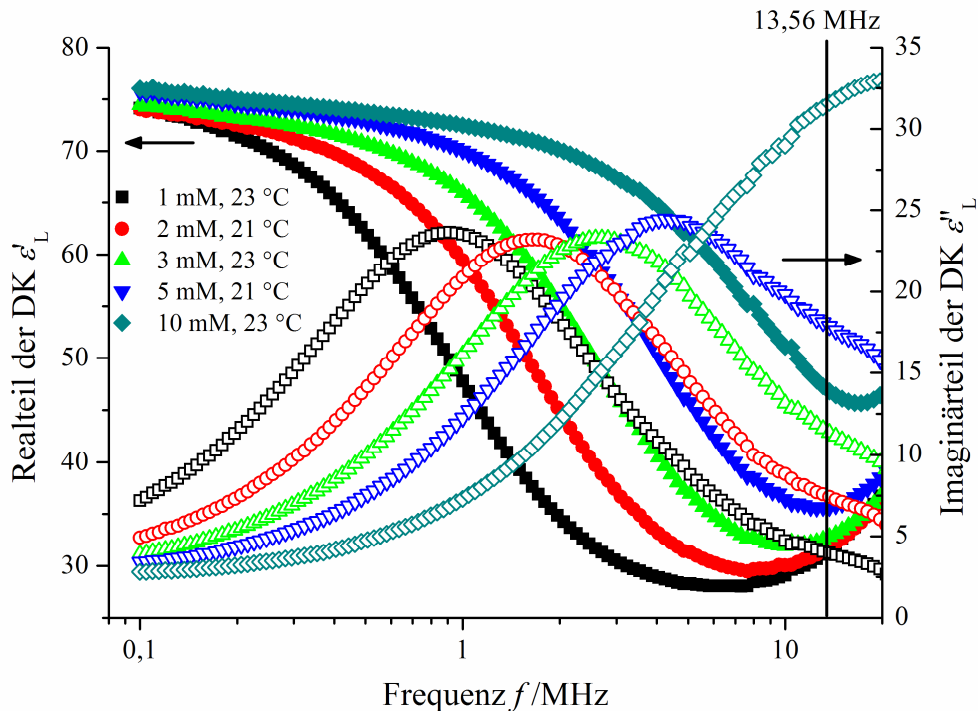


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der die Lösung beschreibenden dielektrischen Größen in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Konzentrationen von NaCl-Lösungen bei etwa der gleichen Temperatur von 22 °C

Ähnliche Verläufe von Real- und Imaginärteil der DK ergaben sich auch bei Variation der Temperatur einer 1 mM NaCl-Lösung, wie dies in der Abbildung 4.10 zu sehen ist. Da der Realteil der DK von Wasser mit der Temperatur abnimmt (Formel 2.21), streben die Kurven für den Realteil der DK bei niedrigen Frequenzen den zu erwartenden Werten entgegen und zeigen wieder eine Abnahme bei höheren Frequenzen. Der Imaginärteil der DK zeigt einen starken Anstieg im Bereich um 1 MHz. Hier ergibt sich, dass die Lage des Maximums von  $\varepsilon''_L(\omega, T)$  bezüglich der Kreisfrequenz  $\omega$ , die Höhe dieses Maximums, der Verlauf von  $\varepsilon'_L(\omega, T)$  und die Lage des  $\varepsilon'_L(\omega, T)$ -Minimums bezüglich  $\omega$  von der Temperatur  $T$  der Elektrolytlösung abhängen. Mit höherer Temperatur verschiebt sich der Relaxationseffekt zu höheren Frequenzen, wobei die Stärke der Relaxation, proportional zum Maximum von  $\varepsilon''_L(\omega, T)$  angenommen, mit der Temperatur abnimmt.

Die Anwesenheit dieses Relaxationsprozesses macht das Maximum der Erwärmungsleistung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration in Abbildung 4.5 plausibel. Jedoch erhält man noch kein vollständiges Bild, solange die Ursache des im Vergleich zur Dipolrelaxation des Wassermoleküls niederfrequenten Relaxationseffektes selbst nicht verstanden ist. Eine Literaturrecherche ergab, dass bereits Debye und Hückel 1923 [25] bei ihrer theoretischen Betrachtung von Elektrolytlösungen einen Relaxationseffekt, der durch die Ionen verursacht wird, vermutet haben. Weitergeführt und veröffentlicht wurden diese Betrachtungen von Debye und Falkenhagen 1928 [55,56].



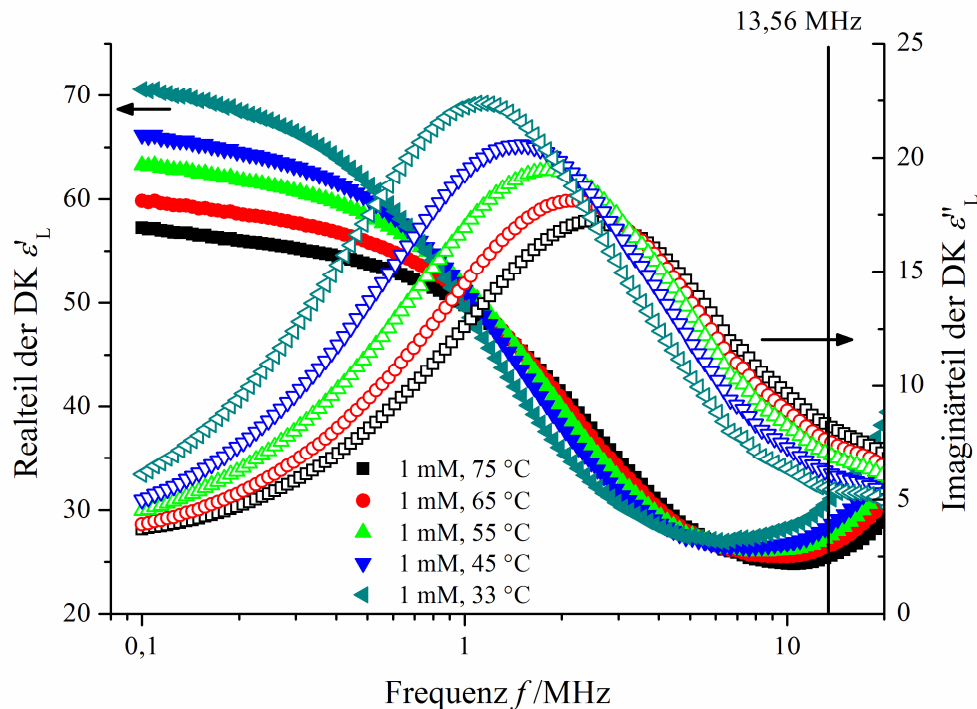


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der die Lösung beschreibenden dielektrischen Größen in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen einer 1 mM NaCl-Lösung

Um das Verständnis des Relaxationseffektes zu vereinfachen, werden die Autoren nachfolgend zitiert. Es sei nochmals darauf verwiesen, dass nach der Debye-Hückel-Theorie die Ionen jeweils von einer entgegengesetzt geladenen Ionenwolke oder „Ionenatmosphäre“ umgeben sind (siehe Abbildung 2.1). „In einem Punkte vor dem bewegten Ion (das heißt ein Punkt, nach dem es sich hinbewegt) muss die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre zeitlich zunehmen; für einen Punkt hinter dem Ion muss sie abnehmen. Infolge der Wirkung der Relaxationszeit wird aber die Dichte vor dem Ion etwas kleiner sein, als es ihrem Gleichgewichtswerte entsprechen würde, hinten dagegen wird sie noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert abgefallen sein. Infolgedessen besteht während der Bewegung hinter dem Ion stets eine etwas größere elektrische Dichte der Atmosphäre als vor dem Ion. Da nun Ladungsdichte und Ionenladung stets entgegengesetztes Vorzeichen haben, tritt eine Kraft auf, welche das Ion in seiner Bewegung bremst, unabhängig von seinem Vorzeichen und welche offenbar mit zunehmender Konzentration zunehmen muss“ [25]. „Auf Grund der Existenz der endlichen Relaxationszeit der Ionenwolke kann man sich leicht anschaulich den Verlauf der Kraftwirkung auf das Ion, soweit sie von der Ionenatmosphäre herrührt, als Funktion der Frequenz überlegen. Man erkennt dann, dass mit wachsender Frequenz der Absolutwert dieser Kraft allmählich gegen 0 hinstrebt. Infolge der Relaxationszeit wird aber auch eine Phasendifferenz zwischen dieser Kraft und der Bewegung des Ions auftreten. Der letztere Umstand bedeutet, dass die Stromdichte auch eine Komponente besitzt, die proportional ist mit der zeitlichen Änderung der elektrischen Feldstärke, also mit einer Phasendifferenz von  $90^\circ$  gegenüber der elektrischen Feldstärke schwingt. Das bedeutet, dass außer dem Leitungsstrom noch ein Verschiebungsstrom existiert. Dieser Verschiebungsstrom steht dann ohne weiteres im Zusammenhange mit der Dielektrizitätskonstante, während der Leitungsstrom die Leitfähigkeit ergibt“ [55]. Mit der Abhandlung [56] wurde au-



Berdem berücksichtigt, dass „die Ionen in der Lösung Brownsche Bewegungsschwankungen, die sie neben ihrer geradlinigen Bewegung, die parallel dem äußeren elektrischen Felde verläuft, ausführen, und [...] man auf die elektrophoretische Wirkung zu achten“ hat.

Dieser mit der Raumladungsverteilung um die Ionen verbundene Relaxationseffekt hat demnach einen Einfluss auf die Leitfähigkeit und auf die Dielektrizitätskonstante der Lösung bei Frequenzen im Bereich der Relaxationsfrequenz  $\omega_{DF}$ . Da sich primär Debye und Falkenhagen mit der theoretischen Betrachtung dieses Effektes beschäftigt haben, wird er in der neueren Literatur [57] als Debye-Falkenhagen- (DF-) Effekt bezeichnet. Jedoch scheint es bisher nicht gelungen zu sein, den Effekt experimentell zu bestätigen. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Wirkung des DF-Effektes bei Messungen mit direktem Kontakt zwischen Lösung und Elektroden durch den mit steigender Frequenz zunehmenden kapazitiven Widerstand von Elektrolytlösungen verdeckt wird. Im Frequenzbereich des DF-Effektes geht der ohmsche Einfluss auf die messbare Impedanz mit steigender Frequenz zurück, während der kapazitive zunimmt [57]. Für die Kreisfrequenz, bei der der DF-Effekt auftritt, gilt nach [56,57]

$$\omega_{DF}(c, T) = \frac{1}{\tau_{DF}(c, T)} = \frac{\sigma(c, T)}{\varepsilon_0 \varepsilon'_{r,LM}(c, T)} \approx \frac{A_\infty(T)c}{\varepsilon_0 \varepsilon'_{r,LM}(c, T)}. \quad \text{Formel 4.15}$$

Hier stellen  $\varepsilon'_{r,LM}$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bei niedrigen Frequenzen und  $A_\infty$  die molare spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung bei unendlicher Verdünnung (siehe [23]) dar. Für die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist ebenfalls der Wert zu verwenden, den man bei niedrigen Frequenzen (z. B. 50 Hz) erhält.

Die gefundenen funktionellen Abhängigkeiten der DK von der Frequenz haben offensichtlich den gleichen Charakter wie die Debye-Relaxation des Wassers. Sie lassen sich durch Anpassung an die Funktionen nach Formel 4.16 und Formel 4.17 bis zum Minimum des Realteils der DK fitten.

$$\varepsilon'_L(\omega, c, T) = \frac{\varepsilon_{r,stat}(c, T) - \varepsilon_{min}(c, T)}{1 + \omega^2 \tau_{DF}^2(c, T)} + \varepsilon_{min}(c, T) \quad \text{und} \quad \text{Formel 4.16}$$

$$\varepsilon''_L(\omega, c, T) = \frac{(\varepsilon_{r,stat}(c, T) - \varepsilon_{min}(c, T))\omega \tau_{DF}(c, T)}{1 + \omega^2 \tau_{DF}^2(c, T)} \quad \text{Formel 4.17}$$

Bei der Anpassung der gefundenen Kurven des Realteils der DK ergeben sich funktionelle Abhängigkeiten der Fit-Parameter  $\tau_{DF}$ ,  $\varepsilon_{r,stat}$  und  $\varepsilon_{min}$  von der Konzentration und der Temperatur (siehe Tabelle 5.2). Während  $\varepsilon_{r,stat}$  der statischen DK der Lösung (Formel 2.16) entspricht, gibt  $\varepsilon_{min}$  den minimalen Wert des Realteils der sich durch den Relaxationseffekt ergebenden DK an. Insbesondere die Relaxationszeit  $\tau_{DF}$  sollte die durch Formel 4.15 beschriebenen funktionellen Abhängigkeiten erfüllen. Die gefitteten Werte für  $\tau_{DF}$  sind in der Abbildung 4.11 in Abhängigkeit von der Konzentration links und in Abhängigkeit von der Temperatur rechts dargestellt.

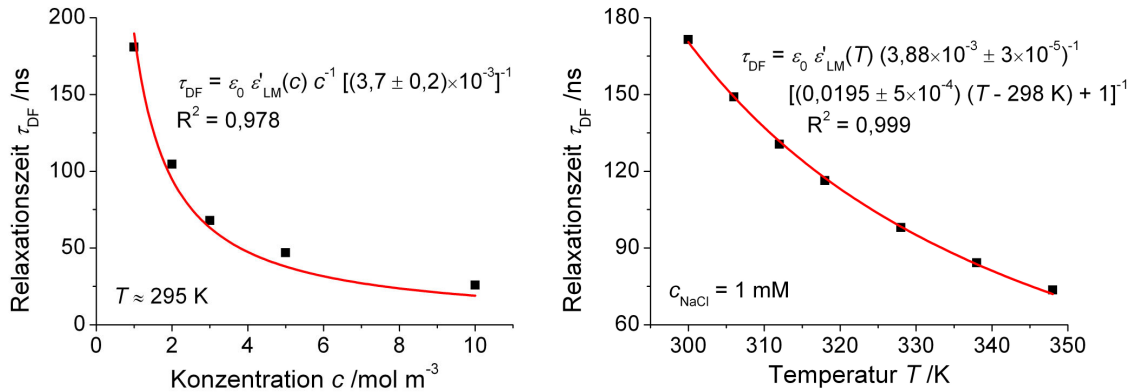


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der ermittelten Relaxationszeiten von der Konzentration (links) und der Temperatur (rechts) sowie deren Anpassung an den theoretischen Verlauf nach Formel 4.15

Offensichtlich folgt die Relaxationszeit  $\tau_{DF}$  den durch Formel 4.15 beschriebenen funktionellen Abhängigkeiten. Bei dem Fit der Konzentrationsabhängigkeit wurde die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_\infty$  als Parameter bestimmt. Für NaCl ist bei  $T_0 = 298$  K der Literaturwert  $\Lambda_{\infty, \text{NaCl}} = 1,264 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  zu finden [23]. Um den Wert bei der entsprechenden Temperatur der Lösung  $T$  zu bestimmen, wurde die Formel 4.18 verwendet [58], wobei  $T_0$  die Referenztemperatur darstellt. Demnach sollte für die molare Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen bei 22 °C der Wert  $1,19 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  gelten. Der sich aus dem Fit für die Konzentrationsabhängigkeit in Abbildung 4.11 (links) ergebende Wert ist allerdings etwa um den Faktor 3 kleiner.

$$\Lambda_\infty(T) = \Lambda_\infty(T_0)(1 + 0,02(T - T_0)) \quad \text{Formel 4.18}$$

Bei dem Fit der Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{DF}$  in Abbildung 4.11 (rechts) wurden Formel 2.21 für  $\varepsilon'_{r,LM}(T)$  und Formel 4.18 für  $\Lambda_\infty(T)$  verwendet, wobei  $\Lambda_\infty(298 \text{ K})$  und der Faktor vor der Differenz der Temperaturen als Parameter bestimmt wurden. Der zuletzt genannte Faktor stimmt gut mit Literaturwerten [58] überein, jedoch ist der aus dem Fit bestimmte Wert für  $\Lambda_\infty(298 \text{ K})$  ebenfalls etwa um den Faktor 3 zu klein. Wahrscheinlich führen systematische Messfehler und die getroffenen Annahmen bei der Auswertung der impedanzspektroskopischen Messungen zu Abweichungen der gefitteten molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von den nach der DF-Theorie zu erwartenden Werten. Messung und Theorie stimmen zumindest größenordnungsmäßig überein.

Debye und Falkenhagen liefern in ihrer Darstellung [56] genaue Formeln für die Frequenzabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante der Lösung, die fast ausschließlich auf Naturkonstanten beruhen und die Modellvorstellung der Ionenatmosphäre widerspiegeln. Der hier gefundene Relaxationseffekt in verdünnten Elektrolytlösungen im MHz-Bereich scheint den Modellvorstellungen zu entsprechen. Mit präziseren Messungen und einer ausführlichen Evaluierung der mathematischen Formulierung von Debye und Falkenhagen sollte die Übereinstimmung zwischen Modellvorstellung und experimentellen Daten gelingen.

Der Relaxationseffekt kann weder als rein ohmscher noch als rein dielektrischer Effekt betrachtet werden. Er beinhaltet freie Ladungsträger, die sich regelmäßig zueinander anordnen müssen, da ein scharfer Relaxationspeak auftritt. Eine dielektrische Kompo-

nente taucht erst im System auf, wenn die Ionenatmosphäre als relativ starr gegenüber dem Zentralion aufgrund der hohen Frequenz des äußeren Feldes angesehen werden muss. Eine vergleichbare Relaxation tritt z.B. in mit Platin beladenen Zeolithen auf, wenn diese einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt werden [59]. Durch Erhöhung der  $H_2$ -Konzentration mit der Zeit ergab sich eine Verschiebung der Relaxationsfrequenz und der Amplitude des dielektrischen Verlusts zu höheren Werten, wie es in der vorliegenden Arbeit bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration beobachtet wurde. Dies kann mit Hilfe des Modells von Debye und Falkenhagen durch eine Erhöhung der Ladungsdichte der Ionenwolke, bestehend aus  $H^+$ -Ionen (Protonen), begründet werden.

Der prinzipielle Verlauf der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Erwärmungsleistung (Abbildung 4.5) lässt sich mit dem impedanzspektroskopisch ermittelten Relaxationseffekt erklären. In Abbildung 4.12

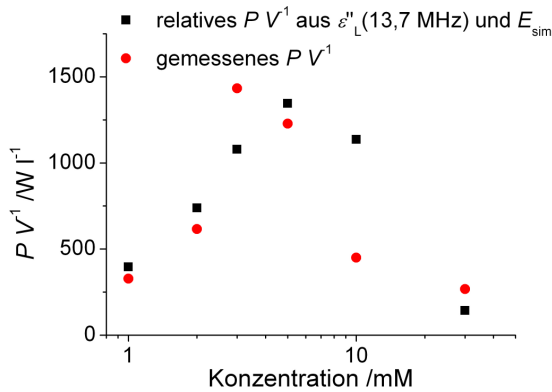


Abbildung 4.12: Vergleich von gemessener (rot) und theoretisch berechneter (schwarz) Erwärmungsleistung pro Volumen

Beide Kurvenverläufe zeigen ein Maximum im betrachteten Konzentrationsbereich, wobei sie nicht exakt aufeinander fallen. Dies ist jedoch nicht zu erwarten, da die Impedanzmessungen einen gewissen systematischen Messfehler aufweisen und da bei der Auswertung der Impedanzmessungen Annahmen getroffen werden mussten, die die Frequenz und Höhe des Maximums des Phasenwinkels beeinflussen.

Insgesamt kann jedoch eingeschätzt werden, dass die experimentellen Ergebnisse sehr gut mit einem zusätzlichen Relaxationsmechanismus im Zusammenhang mit hydratisierten Ionen erklärt werden können und dass damit (nach bestehendem Wissen) erstmals eine experimentelle Bestätigung der Hypothese von Debye und Falkenhagen für Elektrolytlösungen erfolgte.

#### 4.1.1.2 Erwärmungsverhalten der Lösung in der Verengung

Um die Erwärmungsleistung in der Verengung zu bestimmen, wurden vier faseroptische Sensoren in den Quarzreaktor (Abbildung 3.2 links) eingebracht. Zwei davon befanden sich im oberen und unteren Teil der Verengung, während die beiden anderen Sensoren nur geringfügig oberhalb und unterhalb des Zentrums der Verengung positioniert wurden. Insgesamt konnte so die mittlere Temperatur eines Volumens  $V$  von ca. 1,4 ml zeitlich erfasst werden, welches sich entsprechend dem gestrichelten Bereich in Abbildung 4.13 darstellte. Für Leistungen  $P_{HF}$  von 30, 50, 70 und 90 W wurden die zeitlichen Temperaturverläufe aufgenommen (siehe Abbildung 4.14) und die Erwärmungsleistung zu Beginn der Energieeinkopplung unter Anwendung der Formeln 4.3 und 4.4 ermittelt.

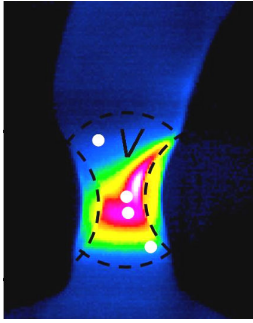


Abbildung 4.13: IR-Bild der Verengung mit Position der Sensoren

Die Sensoren in der Verengung zeigten erwartungsgemäß die stärksten Temperaturerhöhungen, gefolgt vom Sensor unterhalb der Verengung und dem Sensor oberhalb von ihr. Der letzte Sensor zeigte nur eine relativ geringe Erwärmung, da die von der Verengung ausgehende konvektive Wärmeausbreitung wie in Abbildung 4.13 zu sehen an ihm vorbeiging. Demzufolge können die durch Integration über das markierte Volumen ermittelten Erwärmungsleistungen in der Verengung als untere Grenzwerte der realen Kenngrößen angesehen werden. Zur Bestimmung der Erwärmungsleistung wurden Formel 4.2 herangezogen und die Summe aus den Produkten der einzelnen adiabatischen Aufheizraten mit dem zugehörigen Volumen (je 0,05 ml für die Sensoren in der Verengung und je 0,65 ml für die anderen beiden) und den weiteren Größen Dichte  $\rho_L$  und spezifische Wärmekapazität  $c_{\text{Wärme,L}}$  der Lösung gebildet. Die Wichtung gemäß den einzelnen Subvolumina wird als sinnvoll angesehen, da die hohen Erwärmungsleistungen nur in lokal sehr begrenzten Volumina auftreten, wo die Stromdichte aufgrund der Einengung der Lösung stark erhöht ist.

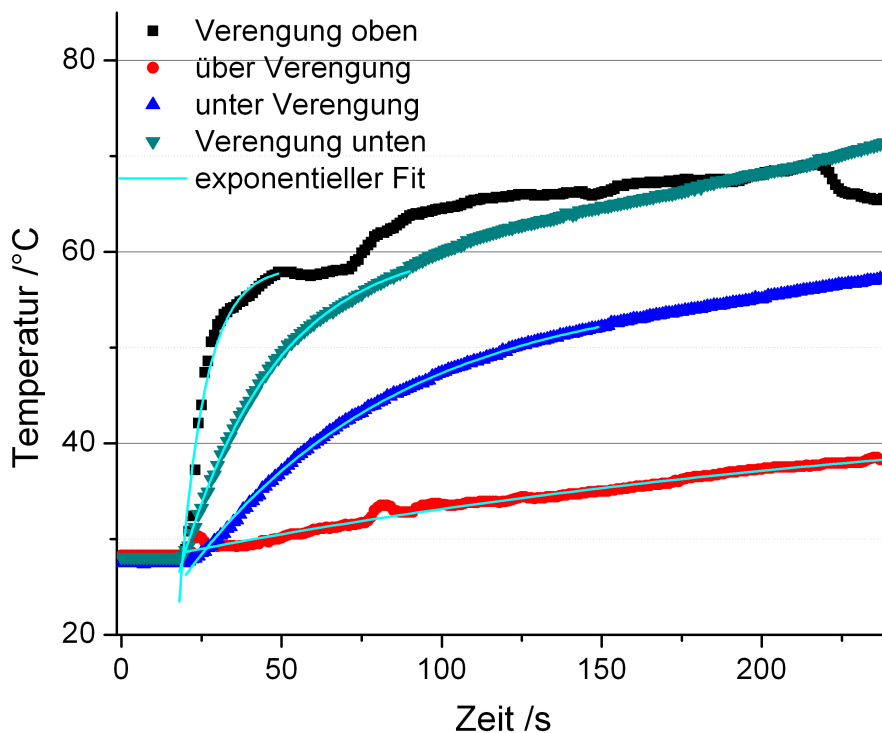


Abbildung 4.14: Zeitliche Verläufe der Temperaturen an vier Sensoren in der Verengung mit exponentieller Anpassung bei einer HF-Leistung von 30 W

Die einzelnen gemessenen Aufheizraten sind für verschiedene angewandte Leistungen in Abbildung 4.15 zusammengefasst. Wärmekapazität und Dichte der 5 Ma.-% NaCl-Lösung (Leitfähigkeit  $\sigma = 6,8 \text{ S m}^{-1}$ ) wurden mit Formel 4.7 und Formel 4.8 zu  $\rho_L = 1030 \text{ kg m}^{-3}$  und  $c_{\text{Wärme,L}} = 4053 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Die Aufheizraten stiegen erwartungsgemäß mit der Leistung an. Mit der Volumenwichtung ergaben sich die in Abbildung 4.16 angegebenen Gesamterwärmungsleistungen in der Verengung, die linear mit der HF-Leistung zunahmen. In dieser Abbildung ist außerdem der lokale Wir-

kungsgrad dargestellt, welcher als Quotient aus der Erwärmungsleistung in der Verengung und der HF-Leistung des Gesamtsystems gebildet wurde und im Mittel etwa 10 % betrug (man beachte die unterschiedlichen Nullpunkte der y-Achsen).

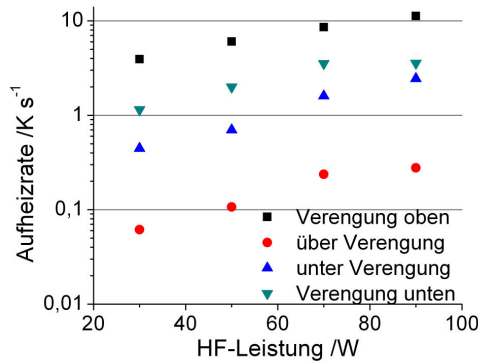


Abbildung 4.15: Gemessene adiabatische Aufheizrate der vier Sensoren für vier HF-Leistungen

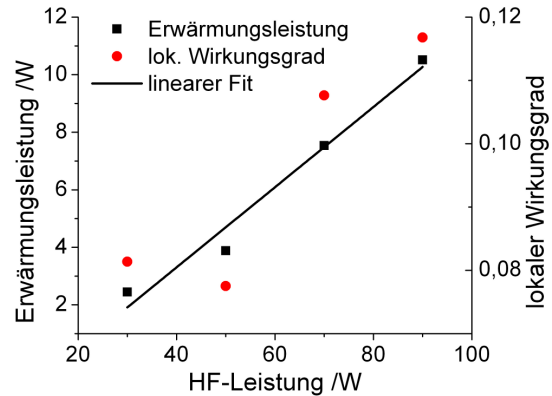


Abbildung 4.16: Erwärmungsleistung in der Verengung und lokaler Wirkungsgrad für vier HF-Leistungen

Die Lösung im zylindrischen Glasrohr zwischen der die HF-Spannung führenden „heißen“ Elektrode und dem Erdungsgehäuse lässt sich vereinfacht als eine Reihenschaltung von drei Widerständen (repräsentiert jeweils durch die zylindrischen Segmente der Elektrolytlösung) darstellen. Die einzelnen Widerstände  $R_l$  pro Weg  $s_l$  in axialer Richtung ergeben sich als

$$\frac{R_l}{s_l} = \frac{1}{A_l \sigma}, \quad \text{Formel 4.19}$$

wobei lediglich die Querschnittsfläche  $A_l$  zwischen den drei Widerständen variiert. Außerdem gilt für die ohmsche Erwärmungsleistung pro Teilvolumen Formel 2.14, die unter Nutzung der Formel 2.3, welche nach  $E$  umzustellen ist, in

$$\frac{P_l}{V_l} = \frac{j_l^2}{\sigma} = \frac{I^2}{A_l^2 \sigma} \quad \text{Formel 4.20}$$

überführt werden kann. Die ohmsche Erwärmungsleistung lässt sich damit darstellen als

$$P_l = I^2 \frac{s_l}{A_l \sigma}. \quad \text{Formel 4.21}$$

Für das Verhältnis der absoluten in die Teilvolumina  $l$  eingebrachten Erwärmungsleistungen ergibt sich

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{s_1 d_2^2}{s_2 d_1^2}. \quad \text{Formel 4.22}$$

Da das in der Lösung wirkende elektrische Potenzial über alle drei Widerstände abfällt und die Stromstärke aus Kontinuitätsgründen überall gleich groß sein sollte, müssten die größte Erwärmungsleistung und der größte Widerstand pro Weg dort auftreten, wo die Querschnittsfläche  $A_l$  des stromtragenden Mediums am kleinsten ist. Dies ist in der Verengung der Fall und wird weiter gesteigert, wenn eine Dampfblase das leitfähige

Medium einengt. Diese einfache Betrachtung liefert eine Begründung für die selektive Erwärmung in der Verengung und erklärt tendenziell die dort auftretenden hohen Feldstärken. Unter Nutzung von Formel 4.22 und unter Einbeziehung der geometrischen Ausdehnungen des Reaktors ergibt sich ein Verhältnis von in die Verengung eingebrachter Leistung zu der in den Rest des Reaktors eingebrachten Leistung von etwa 0,4. Wenn also allein etwa 10 % der HF-Leistung als lokale Erwärmungsleistung in der Verengung wiederzufinden sind, so werden nach dieser einfachen Betrachtung etwa 25 % der HF-Leistung in den restlichen Reaktor (ohne Verengung) in Wärme umgewandelt. Nun lässt sich noch das Verhältnis der volumenbezogenen Erwärmungsleistungen in der Verengung und im restlichen Volumen des Reaktors insgesamt ( $P_1 V_2 P_2^{-1} V_1^{-1}$ ) berechnen, wobei das restliche Reaktorvolumen  $V_2$  etwa 200 ml und das Verengungsvolumen  $V_1$  etwa 1,4 ml umfassten. Demnach ist die volumenbezogene Erwärmungsleistung etwa 57-mal höher in der Verengung als im Rest des Reaktors. Der Ausdruck „selektive Erwärmung“ ist also für die Beschreibung durchaus angemessen.

### 4.1.2 Phase periodischer Blasenbildung

Da die Lösung im Glasreaktor selektiv in der Verengung aufgeheizt wurde, kam es zuerst dort zum Erreichen der Siedetemperatur der Lösung. Dies hatte die lokale Verdampfung von Wasser und das periodische Auftreten kurzlebiger Wasserdampfblasen zur Folge. Die Dampfblasen in dieser Phase waren noch nicht stabil und hatten eine maximale Lebensdauer im Bereich von 30 ms, wie mit Hilfe einer Digitalkamera (DMC-FZ8 von Panasonic) für Fotos und Videos (Aufnahme mit 30 Bildern pro Sekunde) abgeschätzt werden konnte. Die Blasen waren stets nur auf einem Bild oder maximal zwei aufeinanderfolgenden Bildern zu sehen. In [14] wurden numerische Simulationen der Dynamik von Wasserdampfblasen vorgestellt, bei denen die Blasen ebenfalls durch die Einstrahlung von RW entstanden sind. Dabei ergaben sich mittlere Lebensdauern von Blasen zwischen 30 und 40 ms, was mit den eigenen Resultaten relativ gut übereinstimmt.

Zu Beginn der Blasenbildung waren die Wasserdampfblasen noch nicht stabil, da die Temperatur nur in einem kleinen Teil des Volumens in der Verengung hoch genug war und durch das Verdampfen die Lösung durchmischt wurde. Dadurch sank die mittlere Temperatur in der Verengung und der Wasserdampf in der Blase kondensierte wieder. In der Folge kam es solange zu einer periodischen Ausbildung von Wasserdampfblasen in der Verengung und nachfolgendem Kollaps durch Kondensation, bis die Temperatur im Gebiet der Verengung hoch genug war, um eine permanente Gasblase zu bilden. In Abbildung 4.17 ist die relative Lebensdauer von Blasen in der Verengung des Quarzreaktors für eine reine und eine mit  $1,8 \text{ g l}^{-1}$  des Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) versetzte 5 Ma.-% NaCl-Lösung bei einer HF-Leistung von 600 W zu sehen. Eine relative Lebensdauer von 0,1 bedeutet, dass für 10 % einer Sekunde eine Gasphase in der Verengung existiert hat.

Zu Beginn der in Abbildung 4.17 dargestellten Versuche hatten beide Lösungen die gleiche Starttemperatur von ca. 25 °C. Die relative Lebensdauer der Blasen nahm bis zu einem Grenzwert von etwa 0,17, ab dem sich stabile Blasen ausbildeten, zu. Als stabil wurden Blasen angesehen, die auf mehreren aufeinanderfolgenden Bildern sichtbar und die somit über einen Zeitraum von mehrmals 33 ms stabil waren. Es etablierte sich dann

typischerweise eine Blase, die über mehrere Minuten bestand und in der, wie später noch genauer diskutiert wird, Entladungen stattfanden, die von einer Gasbildung begleitet waren. Bei zu geringen Elektrolytkonzentrationen ( $c < 0,5 \text{ S m}^{-1}$ ) konnten allerdings trotz stabiler Blasenbildung keine Entladungen beobachtet werden. Es wurde jedoch nicht untersucht, ab welcher Leitfähigkeit keine Blasen mehr gebildet wurden.

Der Zusatz eines Tensids (Natriumdodecylsulfat) zu der Lösung konnte die Dauer bis zur Ausbildung einer stabilen Blase in der Verengung verkürzen, wie der Abbildung 4.17 zu entnehmen ist. Zwar ist die Oberflächenspannung von Wasser in konzentrierten NaCl- und HCl-Lösungen bereits gegenüber reinem Wasser vermindert [60], das Tensid reduziert diese jedoch zusätzlich signifikant. Dadurch wird die Energiebarriere für den Übergang von Wassermolekülen aus der Flüssig- in die Gasphase vermindert, so dass Wassermoleküle bei sonst gleichen Bedingungen leichter verdampfen können und sich so entsprechend schneller eine stabile Dampfblase ausbildet.

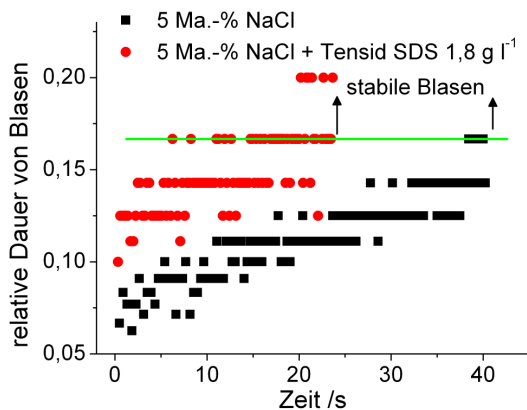


Abbildung 4.17: Relative Lebensdauer von Blasen in der Verengung für eine reine und für eine mit  $1,8 \text{ g l}^{-1}$  Natriumdodecylsulfat versetzte 5 Ma.-% NaCl-Lösung bei 600 W HF-Leistung in Abhängigkeit von der Zeit nach Auftreten der ersten Blase

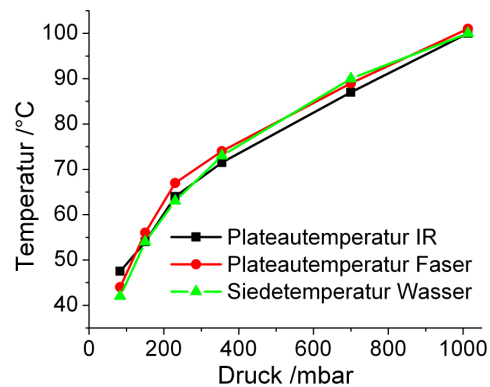


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der mit einer IR-Kamera und mit faseroptischen Sensoren gemessenen Temperatur der 5 Ma.-% NaCl-Lösung in der Verengung bei einsetzender Blasenbildung als Funktion vom äußeren Druck

Zusätzlich wurde die Temperatur der Lösung in der Verengung bei Vorhandensein von Blasenbildung in Abhängigkeit vom äußeren Druck untersucht. Dazu wurden sowohl faseroptische Sensoren in die Verengung eingebracht als auch die Lösung in der Verengung durch das Glas mit der IR-Kamera beobachtet. Der Druck auf der Lösung wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesenkt und mit einem Manometer gemessen. Abbildung 4.18 zeigt die gemessenen Temperaturen der Lösung direkt unterhalb der Verengung, in der sich Dampfblasen bildeten, zusammen mit der theoretischen Dampfdruckkurve von Wasser. Bis zu einem Druck von 80 mbar folgen die gemessenen Temperaturen der Dampfdruckkurve, wobei bei dem kleinsten Druck geringfügig höhere Temperaturen auftraten. Die Verdampfung von Wasser fand erwartungsgemäß bereits bei niedrigeren Temperaturen statt, wenn der äußere Druck vermindert wurde. Diese bekannte Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck ermöglicht folglich eine einfache Option, um bereits bei niedrigerer Temperatur als  $100^\circ\text{C}$  stabile Entladungen erzeugen zu können.



### 4.1.3 Phase stabiler Gasentladung und Gasbildung

Diese Phase war gekennzeichnet durch eine stabile Gasblase in der Verengung, in welcher ringförmige Entladungen im Bereich der Phasengrenzen Wasserdampf-Elektrolyt-Glaswand auftraten und in der Wasser in Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) gespalten wurde. Diese Entladungen werden in den folgenden Unterabschnitten bezüglich der thermischen Eigenschaften und der Einflüsse auf die Gasbildung beschrieben.

#### 4.1.3.1 Temperaturabschätzung in der Entladungszone

Das Entladungsphänomen war gut im optischen und infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums beobachtbar. Auf die Ergebnisse der Charakterisierung der Entladungen im optischen Bereich wird im Abschnitt 4.2 detailliert eingegangen. Für den infraroten Bereich ist dies exemplarisch in der Abbildung 4.19 dargestellt.

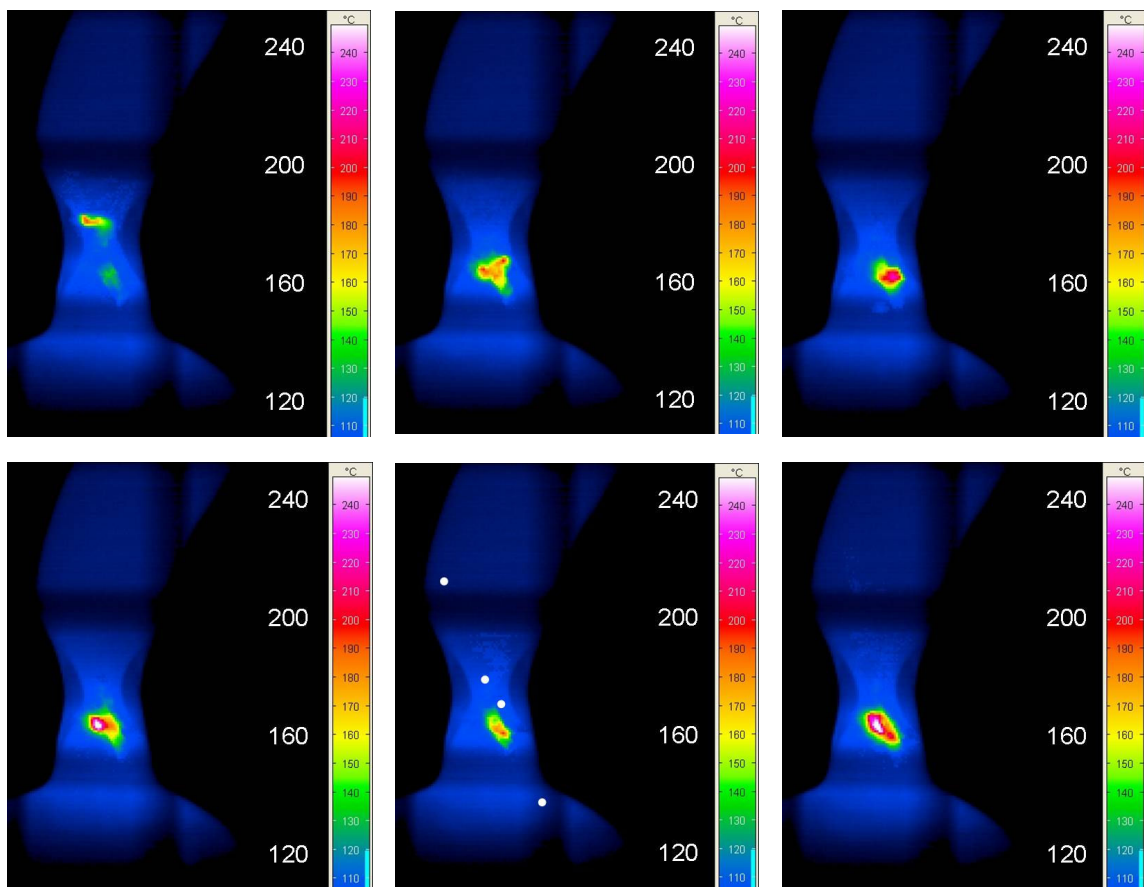


Abbildung 4.19: Folge von sechs Bildern einer Entladung in der Verengung bei 600 W in einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung, aufgenommen mit der IR-Kamera mit Durchglasfilter bei einer Aufnahme-frequenz von 5 Hz. Das fünfte Bild zeigt als weiße Punkte die Lage der faseroptischen Sensoren aus Abbildung 4.20

Die entsprechenden IR-Aufnahmen wurden mit einer Frequenz von 5 Hz, d.h. alle 200 ms, gewonnen und sollen insbesondere die räumliche und thermische Variabilität der Entladung in der Verengung demonstrieren. Die dargestellte Absoluttemperatur kann nur als untere Grenze gelten, da mit dieser Methode nur Oberflächentemperaturen gemessen werden können und verlässliche Emissionskoeffizienten zur Kalibrierung nur für Feststoffoberflächen vorliegen. Es zeigte sich durch die Verwendung eines Durch-



glasfilters jedoch bereits, dass Temperaturen von bis zu 250 °C im Zentrum einzelner Entladungen auftreten können (siehe 6. Bild in Abbildung 4.19). Die Entladung veränderte sich zeitlich und räumlich relativ schnell. In einer Zeitspanne von 200 ms, welche zwischen den Bildern 5 und 6 lag, veränderten sich die Position der Entladung signifikant und die Maximaltemperatur um etwa 80 K. Hierdurch und in Verbindung mit den oszilloskopischen Messungen im Abschnitt 4.3 kann gezeigt werden, dass es sich bei der vereinfachend als Entladung bezeichneten Erscheinung tatsächlich um *viele* einzelne Entladungen handelt, die jeweils wahrscheinlich im Zeitbereich einer Halbperiode der anregenden Spannung (37 ns) auftreten. Entsprechend handelt es sich bei den hier makroskopisch gemessenen Entladungstemperaturen um zeitlich gemittelte Werte.

Diese zeitliche Mittelung gilt allgemein auch für die faseroptischen Temperatursensoren, die ebenfalls genutzt wurden, um die Entladungstemperaturen zu bestimmen. Dazu wurden in einem Experiment vier Sensoren im Bereich der Verengung des Reaktors Typ I in die Lösung eingebracht, wobei ihre jeweilige Position im fünften Bild der Abbildung 4.19 durch weiße Punkte markiert ist. Zum Einsatz kam eine 5 Ma.-% NaCl-Lösung unter Anwendung von 600 W HF-Leistung. Der Temperaturverlauf an den Positionen der vier Sensoren ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

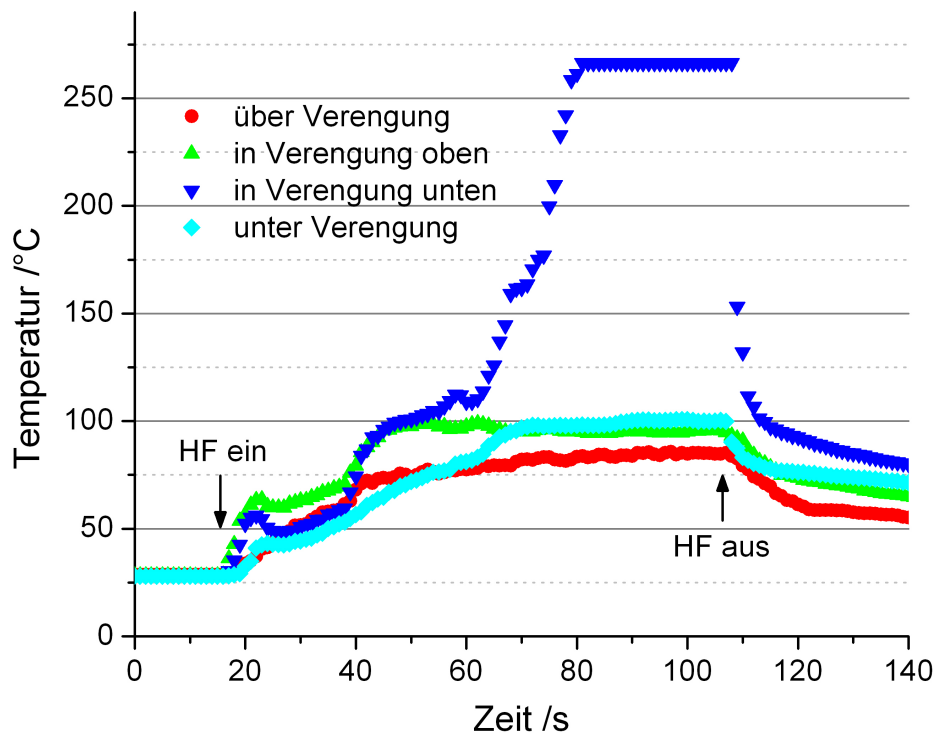


Abbildung 4.20: Temperaturentwicklung an vier faseroptischen Sensoren im Bereich der Verengung, wobei der untere Sensor in der Verengung zeitweise seine obere Messgrenze erreichte

Nach Einschalten der HF-Leistung (bei  $t = 15$  s) kam es zu einer schnellen Erwärmung in der Verengung bis zum Einsetzen einer periodischen Blasenbildung bei  $t = 22$  s. Ab etwa  $t = 45$  s hatte sich eine stabile Gasblase in der Verengung ausgebildet, in der Entladungen stattfanden. In deren Folge erhöhte sich die Temperatur des unteren Sensors in der Verengung bis zu seinem (scheinbaren) Maximalwert von 266 °C. Der konstante Temperaturverlauf von 80 bis 107 s war messsystembedingt, da dieser Maximalwert dem Messbereichsende der faseroptischen Temperaturmessung entspricht. Nach 107 s wurde die HF-Leistung ausgeschaltet, um die Funktionalität des Sensors nicht zu ge-

fährden. Das erwartungsgemäß detektierte Abkühlverhalten zeigt die andauernde Funktionsfähigkeit des faseroptischen Sensors innerhalb seines Messbereiches. Die Entladung in der Wasserdampfblase war nahezu deckungsgleich mit der Position des unteren Sensors in der Verengung (dunkelblaue Kurve). Der obige Sensor in der Verengung (grüne Kurve) befand sich ebenfalls in der Wasserdampfblase, jedoch nicht im Zentrum der Entladungen. Dies bedeutet, dass die Gasphase in weiten Bereichen kaum heißer als 100 °C ist, jedoch im unmittelbaren Bereich um die Entladung Temperaturen oberhalb von 250 °C herrschen. Der Sensor unter der Verengung zeigte ab  $t = 70$  s ebenfalls Temperaturen um 100 °C, so dass der untere Teil der Flüssigphase leicht Wasserdampf nachliefern konnte. Im Bereich oberhalb der Verengung kommt es wegen der Gasbildung zu einer ständigen Durchmischung der Lösung und zu Kondensationsvorgängen. Dies führt dazu, dass hier nur Temperaturen um 70 °C erreicht wurden.

### 4.1.3.2 Charakterisierung der Gasbildung

Als Faktoren, welche Einfluss auf die Gasbildung nehmen, sind allgemein

- der Aufbau des Gesamtsystems, insbesondere hinsichtlich Matchbox, Zuleitungen, Parallelkondensatoren und Elektrodenanordnung,
- Aufbau und Art des die Lösung enthaltenden Gefäßes und sein Einbau in das Gesamtsystem, insbesondere hinsichtlich der Elektroden und des Erdungsgehäuses
- HF-Leistung und HF-Spannung,
- Zusammensetzung der Elektrolytlösung, insbesondere Art und Konzentration des Elektrolyten sowie weiterer Zusatzstoffe,

zu nennen. Bei den nachfolgenden Betrachtungen wurde vor allem auf den aus wissenschaftlicher Sicht interessanten Einfluss der **Zusammensetzung der Elektrolytlösung** fokussiert, während die weiteren eher verfahrenstechnischen Einflussfaktoren und Parameter weitestgehend konstant gehalten wurden.

#### 4.1.3.2.1 Einfluss des Elektrolyten bei der gleichen Leitfähigkeit oder bei der gleichen Konzentration der Lösung

Es wurden Lösungen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  mit definierten Konzentrationen entsprechend einer Leitfähigkeit (bei 50 Hz) von etwa  $5,8 \text{ S m}^{-1}$  hergestellt, und in Bezug auf die Gasbildungsrate bei einer HF-Leistung von 500 W im Reaktor Typ II (einer früheren Version des Quarzglasreaktors) untersucht. Neben der gebildeten Gasmenge pro Zeiteinheit wurde auch das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis im produzierten Gas bestimmt. Die Ergebnisse sind für alle Elektrolyte, die eine Gasbildung zeigten, in der Abbildung 4.21 zusammengefasst.

Dabei ergab sich, dass mit Ausnahme von  $\text{HCl}$  alle Elektrolyte mit einem ähnlichen  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis von etwa 2,0 auch vergleichbare Gasbildungsraten zwischen 5 und  $7 \text{ ml min}^{-1}$  aufwiesen. Elektrolyte mit einem davon abweichenden  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis zeigten geringere Gasbildungsraten. Mit den Nitraten des Kaliums und Natriums konnten keinerlei Entladungen und keine Gasbildung realisiert werden. Die Hydroxide des Kaliums und Natriums zeigten weiße Entladungen (Spektrum in der Abbildung 5.11 auf Seite 109), die das Glas des Reaktors angriffen, was sich in Form von Rissen und ange-

ätzten Oberflächen in der Verengung sichtbar machte. Die dabei gebildete Gasmenge war sehr gering und wurde nicht detailliert untersucht. Das Gas bestand ebenfalls aus  $H_2$  und  $O_2$ .

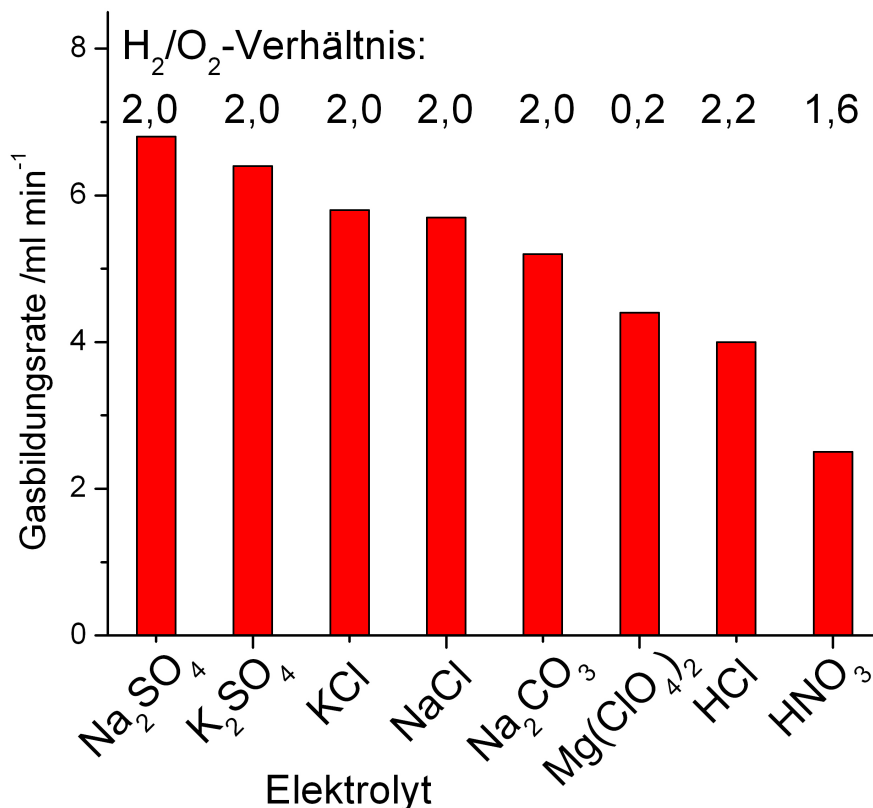


Abbildung 4.21: Gasbildungsraten und  $H_2/O_2$ -Verhältnisse der gebildeten Gase für verschiedene Elektrolytlösungen bei der gleichen Leitfähigkeit von  $5,8 \text{ S m}^{-1}$ , einer HF-Leistung von 500 W und beim Einsatz im selben Reaktor (Typ II)

In weiteren Experimenten zur Untersuchung des Einflusses des Elektrolyten auf die Gasbildung und Gaszusammensetzung wurden Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) und Tetramethylammoniumchlorid ( $N(CH_3)_4Cl$ ) im Reaktor Typ I verwendet. Die hier eingesetzten Konzentrationen von etwa 5 Ma.-% für die Ammoniumsalze entsprechen Leitfähigkeiten von etwa  $11 \text{ S m}^{-1}$ . Ihre Gasbildung wurde mit der einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung ( $\sigma = 6,9 \text{ S m}^{-1}$ ) im selben Reaktor (Typ I) verglichen. Für  $NH_4Cl$  wurde außerdem eine 10,5 Ma.-% Lösung untersucht, um eine Aussage bezüglich des Einflusses der Konzentration für die Ammoniumsalze zu ermöglichen. Der Vergleich mit NaCl ist trotz unterschiedlicher eingestellter Leitfähigkeiten aussagekräftig, da in diesem Konzentrationsbereich keine signifikante Abhängigkeit der Gasbildung von der NaCl-Konzentration mehr zu beobachten war (vgl. Abbildung 4.24).

Die Ammoniumsalzlösungen zeigten ein von 2,0 stark abweichendes  $H_2/O_2$ -Verhältnis und deutlich höhere Gasbildungsraten (Abbildung 4.22), wenn man NaCl als Referenz heranzieht. Auffallend ist die Erhöhung der Wasserstoffbildung im Vergleich zu NaCl um den Faktor 2,2 im Fall von  $N(CH_3)_4Cl$  und um den Faktor 2,7 im Fall von  $NH_4Cl$  für die 5 Ma.-%-igen Lösungen. Dagegen war der Anteil an Sauerstoff im Produktgas bei beiden Ammoniumsalzen signifikant geringer als für die NaCl-Lösung. Des Weiteren wurden für  $NH_4Cl$  erhebliche  $N_2$ -Konzentrationen im Produktgas nachgewiesen. Die Verwendung von  $N(CH_3)_4Cl$  als Elektrolyt führte zudem einerseits zur Bildung von CO

und  $\text{CO}_2$  als Produkte oxidativer Prozesse und andererseits auch zur Bildung von Methan im Ergebnis eines reduktiven Prozesses.

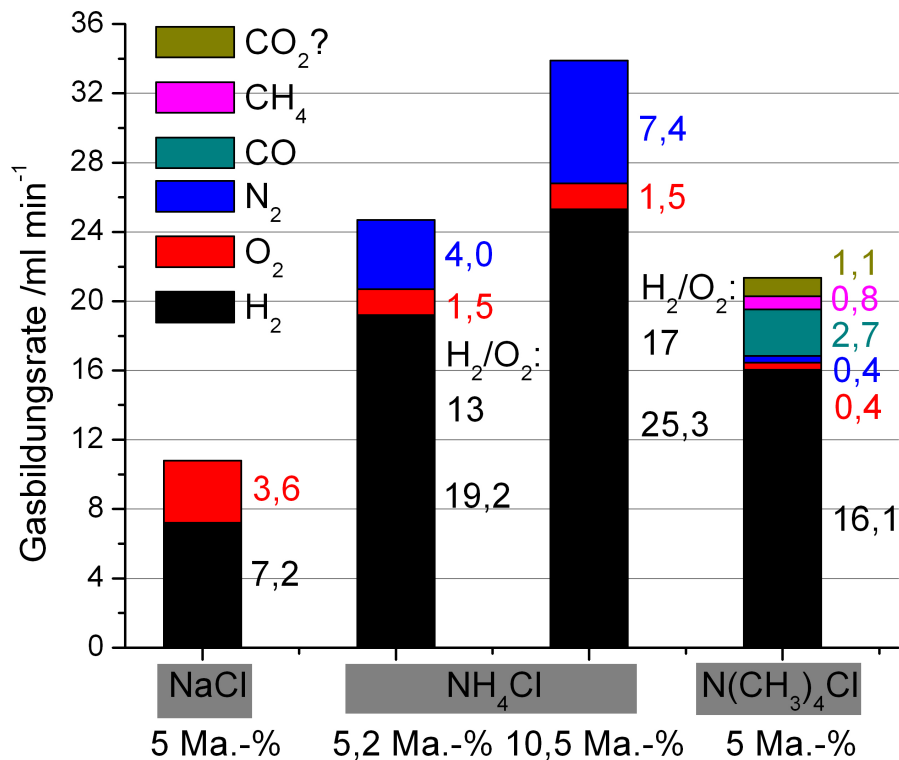


Abbildung 4.22: Gasbildungsrate für  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  für drei Elektrolyte bei 500 W HF-Leistung

Es ist unwahrscheinlich, dass die gesteigerte  $\text{H}_2$ -Bildungsrate für beide Ammoniumsalze auf eine verstärkte Wasserdissoziation zurückzuführen ist, da ansonsten auch entsprechend mehr Sauerstoff im Produktgas vorliegen müsste. Aufgrund der Ergebnisse, die in den Abbildungen 4.21 und 4.22 zusammengefasst sind, können die Thesen aufgestellt werden, dass bestimmte Elektrolyte

- durch thermische Zersetzung Gase freisetzen,
- durch Aerosolbildungsprozesse in die Wasserdampfphase überführt werden oder
- im Grenzfilm zwischen Gas- und Flüssigphase nicht-thermisch (durch Elektronenbeschuss) reagieren

und damit die in der Entladungszone ablaufenden Radikalreaktionen beeinflussen.

Diese Thesen werden im weiteren Verlauf des Abschnitts diskutiert. Prinzipiell können beide Ammoniumsalze als zusätzliche Wasserstoffquellen und  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  als Sauerstoffquelle betrachtet werden. Interessant ist, dass beispielsweise im Fall des  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  die Produkte  $\text{CO}$  (sowie  $\text{CO}_2$ ) und  $\text{CH}_4$  sowohl auf oxidative als auch auf reduktive Prozesse hindeuten, die parallel ablaufen müssten. Allerdings entstehen die genannten Produkte auch bei Hochtemperaturreaktionen.

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der wässrigen Phase können die Produkte  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  trotz ihrer guten Löslichkeit in die Gasphase überwechseln. Durch Elektronenstoßprozesse mit diesen Gasbestandteilen sowie direkt mit dem Salz in Aerosol-

tröpfchen entstehen dann letztendlich radikalische Bruchstücke der Ursprungssalze. Durch Wasserstoffabstraktion



oder durch eine vorgeschaltete Elektronenstoß-induzierte Dissoziation



mit anschließend ablaufender Radikalrekombination



wird der in den Ammoniumsalzen gebundene Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff umgesetzt.

Im Produktgas von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  war der detektierte  $\text{O}_2$ -Anteil sehr gering. Für beide Ammoniumsalze lässt sich vermuten, dass die in der Entladungszone stark erhöhte Anzahl reaktiver Wasserstoffspezies die O-Radikale reaktiv einfangen, bevor diese zu molekularem Sauerstoff rekombinieren können. Im Fall von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  wird vermutlich zusätzlich ein Teil der bei der Wasserdissoziation entstehenden O-Radikale durch Oxidation der Methylgruppen zu CO und  $\text{CO}_2$  verbraucht.

Grundsätzlich bemerkenswert ist auch der hohe Anteil von Stickstoff, der im Fall des Ammoniumchlorids durch Rekombination zweier N-Radikale gebildet werden könnte. Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) konnte mit dem GC-MS mit Dickfilmsäule im Produktgas der RW-induzierten Wasserdissoziation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Elektrolyt nachgewiesen werden. Möglicherweise entstehende sauerstoffreiche Stickoxide als alternative Reaktionsprodukte sollten durch ihre gute Wasserlöslichkeit schwer nachweisbar sein, so dass deren Bildung nicht einfach quantifiziert und keinesfalls ausgeschlossen werden kann.

Wird die quasi-stationäre Zusammensetzung der Wasserdampfphase durch thermische Zersetzungsprodukte der Elektrolyte oder Salze in den Aerosolen stark verändert, so ist zu vermuten, dass die Prozesse der Elektronenstoß-induzierten Wasserdissoziation tendenziell eher zurückgedrängt als verstärkt werden, da hochenergetische Elektronen für Dissoziations- und Ionisationsprozesse der zusätzlich in der Gasphase vorhandenen Verbindungen oder Aerosolbestandteile verbraucht werden. Die verringerte H-Radikal-erzeugung durch Wasserdissoziation würde demnach durch die zusätzlich über die Ammoniumsalze eingebrachten Wasserstoffspezies (über)kompensiert. Für die Sauerstoffradikale bedeutet das nicht nur eine gleichbleibende oder erhöhte Anzahl an einfangenden (quencheden) Reaktionspartnern, sondern auch eine verringerte Primärproduktion. Für  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  kann dementsprechend der entgegengesetzte Fall postuliert werden.

Die für den  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ -Elektrolyt detektierte Methankonzentration kann durch Rekombination eines Methyl-Radikals mit einem H-Radikal erklärt werden.

$\text{CO}_2$  ist in Abbildung 4.22 mit einem Fragezeichen versehen, da es nicht direkt nachgewiesen wurde. Nach der GC-WLD-Messung und externer Kalibrierung blieb bei der Analyse der Zusammensetzung des Produktgases eine Differenz zu 100 Vol.-%. Diese Restkonzentration konnte keiner der mit dem verwendeten GC-WLD nachweisbaren Spezies zugeschrieben werden. In Zusammenhang mit den Umsatzuntersuchungen von Tetrahydrofuran (Abschnitt 4.5.3), bei welchen neben CO und  $\text{CH}_4$  auch  $\text{CO}_2$  nachge-

wiesen werden konnte, wurde  $\text{CO}_2$  als wahrscheinlichste Quelle für diese Restkonzentration identifiziert.

Die mit verschiedenen Elektrolyten erhaltenen Ergebnisse lassen sich zuerst anhand der unterschiedlichen detektierten  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisse (kurz  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ) diskutieren:

- Bei  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2,0$  greift die Elektrolytsubstanz, obwohl die Kationen bzw. die Atome des Kations nachweislich im Plasma angeregt werden (vgl. Kapitel 4.2), nicht direkt in die Plasmachemie ein. Die entsprechenden Elektrolyte verhalten sich chemisch inert, da sie vermutlich auch nicht in der Wasserdampfphase vorhanden sind. Elektrolyte dieses Typs zeigen bei gleichen Bedingungen vergleichbare Gasbildungsrate.
- Ein Verhältnis von  $\text{H}_2/\text{O}_2 \neq 2,0$  deutet darauf hin, dass der Elektrolyt durch die Entladungen verändert wird und somit die plasmachemischen Prozesse beeinflusst. So werden die reinen Elektrolytsubstanzen  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bekanntermaßen bei Temperaturen oberhalb von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  [61] bzw.  $340\text{ }^\circ\text{C}$  [62] zersetzt und setzen dabei Gase ( $\text{O}_2$  und  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ ) frei.  $\text{HNO}_3$  zersetzt sich in einer heißen Lösung und bildet dabei unter anderem nitrose Gase, die in die Gasphase übergehen können.  $\text{HCl}$  ist bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  als Reinstoff gasförmig und geht bei dieser Temperatur aus einer Lösung teilweise in die Gasphase über. Es erscheint deshalb plausibel anzunehmen, dass die Elektrolyte dieser Kategorie durch die Entladung beeinflusst werden (thermisch oder durch Elektronenstöße), teilweise in ihrer ursprünglichen oder chemisch veränderten Form in die Gasphase übergehen und die dort ablaufende Wasserdissoziation beeinflussen. Insgesamt können durch die Interaktion der Substanzen mit dem Plasma Gasbildungsraten auftreten, die sowohl deutlich höher (Ammoniumsalze) als auch niedriger (Perchlorate und Säuren) sein können als im Falle von stabilen Elektrolyten.

In Bezug auf die Gasbildung und die Gaszusammensetzung bei dem hier untersuchten Phänomen kann damit eine empirische Einteilung in **stabile** und **reaktive Elektrolyte** getroffen werden.

Da die untersuchten Salze in den entsprechenden Konzentrationen praktisch vollständig gelöst sind und hauptsächlich als Ionen in der Lösung vorliegen, kann man ausschließen, dass diese in nennenswerter Konzentration in der Gasphase vorkommen, um dort die Radikalchemie zu beeinflussen.

Dennoch ist die Theorie der thermischen Zersetzung in der Lösung nicht die einzig denkbare, um die Beobachtungen mit reaktiven Salzen zu erklären. Beim Spazierengehen am Meer oder entlang eines Gradierwerkes ist für jeden erfahrbar, dass man gelöstes Salz „riechen“ kann. Hervorgerufen wird dies durch feinste Wassertröpfchen, die Salze enthalten, in der Gasphase vorkommen und als Aerosole bezeichnet werden. Dieser Prozess könnte auch in der Gasphase im Bereich der Verengung stattfinden, wo thermische und mechanische Fluktuationen auf die angrenzende Wasseroberfläche wirken und so eine stark verminderte Oberflächenspannung und eine gute Durchmischung vorherrschen. Diese könnte günstig für die Ausbildung von Tröpfchen sein, welche die Elektrolyte in die Gasphase überführen würde, wo sie dann die plasmachemischen Pro-

zesse verändern könnten. Die Aerosoltheorie erklärt die Tatsache, dass bestimmte Salze eine Änderung in der Gaszusammensetzung hervorrufen können.

Des Weiteren können auch energiereiche Elektronen in die (angrenzende oder durch Aerosole gebildete) Wasserphase eindringen [63] und dort Reaktionen mit Ionen ausführen, die entweder zu chemischen Veränderungen führen oder die Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) im Falle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder Methylradikale ( $\cdot\text{CH}_3$ ) im Falle von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  in die Gasphase freisetzen. Diese könnten dann die Radikalchemie verändern.

Inwieweit die beiden letztgenannten Hypothesen zur Umsetzung der Elektrolyte beitragen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

Unter dem Gesichtspunkt einer potenziellen Anwendung der RW-induzierten Wasserspaltung zur Wasserstoffproduktion wäre es nützlich, die Radikalrekombinationsprozesse, die zu den Reaktionsprodukten Wasser und  $\text{O}_2$  führen, gegenüber den  $\text{H}_2$  bildenden Prozessen zurückzudrängen. Der Einsatz bestimmter Elektrolyte bietet zumindest theoretisch die Möglichkeit, dass das für diese Bedingungen immanente  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis aus Wasserstoffdissoziation und Radikalrekombination von 2 zu 1 in Richtung des Wasserstoffs zu verschieben. Diesen „Fortschritt“ erkauft man sich aber durch einen Verbrauch der Elektrolytsalze und durch zusätzliche im Produktgas auftretende Komponenten. Der Wasserstoff würde in diesem Fall stöchiometrisch aus den Elektrolyten gebildet. Sinnvoller ist der Ansatz, die Rekombination mit Bildung von Wasser zurückzudrängen (was das Verhältnis von 2:1 erhielte), ohne dass hierfür bereits theoretische Ansatzpunkte bekannt wären.

In mit RW behandelten  $\text{NaCl}$ -Lösungen wurden sehr niedrige Konzentrationen an Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) im Bereich von  $c \approx 2$  ppm nachgewiesen. Dieses entsteht vermutlich durch die Kombination zweier OH-Radikale. Die gefundene Konzentration und das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis von 2 zu 1 lassen allerdings auf die fast vollständige thermische Spaltung des gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder auf einen sehr geringen Umfang der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung selbst schließen.

Weitere Untersuchungen, die im Folgenden beschrieben werden, wurden mit stabilen Elektrolyten durchgeführt, um eine eindeutige Auswertung der Gasbildung zu erleichtern.

#### 4.1.3.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Es wurden in einer weiteren Messreihe der **pH-Wert** einer 5 Ma.-%  $\text{NaCl}$ -Lösung durch Zugabe von  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{NaOH}$  variiert und die Gasbildungsrate bei gleichen experimentellen Bedingungen im Reaktor Typ I bestimmt. Zwar wurde bei diesem Vorgehen die Konzentration an  $\text{Na}^+$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Lösung erhöht, jedoch wird in der später diskutierten Abbildung 4.24 gezeigt, dass dies zu keiner Variation der Gasbildungsrate führt.

Das Ziel war es, den Einfluss der über viele Größenordnungen hinweg variierten Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen auf die Gasbildungsrate zu untersuchen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 zu sehen. Es zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit der Gasbildungsrate vom pH-Wert und damit von der Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Lösung. Die einzelnen Messwerte bei unterschiedlichem

pH-Wert streuen zwar (innerhalb der Reproduzierbarkeit der Gasbildungsrate), folgen aber keinem Trend.

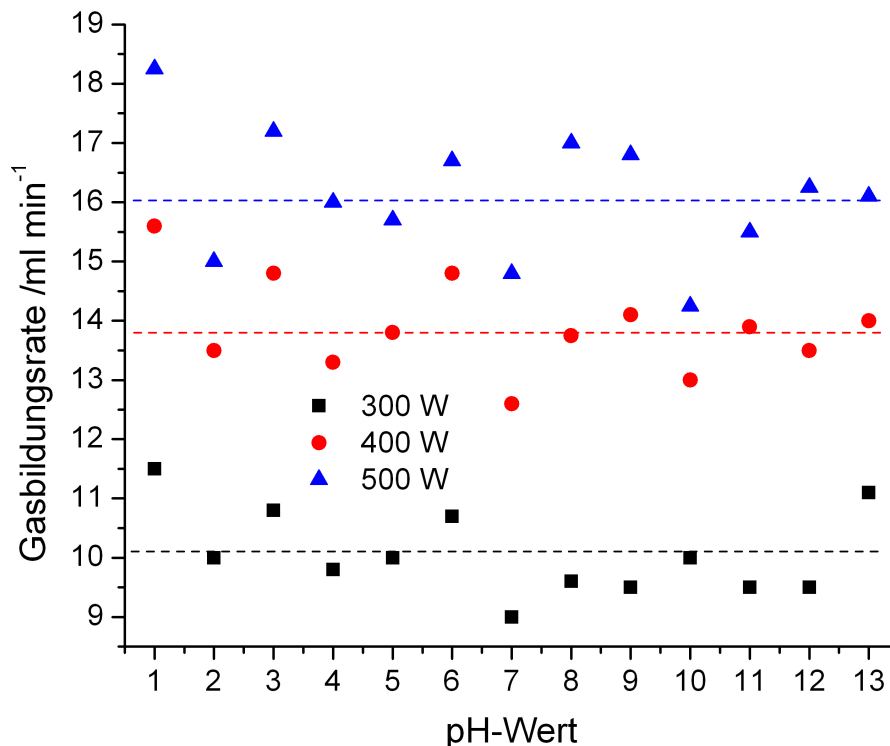


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Gasbildungsrate vom pH-Wert einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung bei drei HF-Leistungen im Quarzglasreaktor

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Wasserdissoziation wahrscheinlich nicht bzw. nur in geringem Umfang in der Wasserphase erfolgt und die Eigenschaften der Flüssigphase (abgesehen von der Leitfähigkeit) offenbar keinen signifikanten Einfluss auf Entladung und Gasbildung haben. Dies erscheint plausibel, da es einen Unterschied machen sollte, ob die Konzentration an  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen um  $10^{13}$  variiert wird. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Absolutkonzentration der genannten Ionen relativ zur Wasserkonzentration bei jedem der eingestellten pH-Werte gering ist.

Die Besonderheiten des Entladungsphänomens im Zusammenhang mit hohen pH-Werten scheinen von der Art des Glases beeinflusst zu sein. Während ein Anätzen von Duranglas bereits bei  $\text{pH} = 12,5$  stattfand, war dies für Quarzglas erst bei  $\text{pH} \approx 13,3$  der Fall. Für das Auftreten des Anätzens des Glases war es unerheblich, ob reine NaOH-Lösungen oder Mischungen aus NaCl mit NaOH verwendet wurden, solange der pH-Wert hoch genug war. Wahrscheinlich führen die Bedingungen, die bei der Initiierung von Entladungen in der Verengung vorherrschen, in Zusammenhang mit hohen  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen zum Anätzen der Glaswand. Dies könnte die Unterbrechung des Flüssigkeitsfilms auf der Glasinnenwand und damit das Ausbleiben weiterer Entladungen aufgrund der einbrechenden Feldstärke zur Folge haben. Dies würde die geringe Gasbildung erklären. Es kann spekuliert werden, dass es vor der Unterbrechung des Flüssigkeitsfilms zur Verminderung seiner Dicke kommt und so energiereiche Elektronen bis zur Glaswand vordringen können, dort thermalisieren, zum Anätzen des Glases beitragen und die Emission thermischer Strahlung (weißes Licht, siehe Abbildung 5.11 auf



Seite 109 für ein Spektrum) hervorrufen. Dieser Aspekt des Entladungsphänomens bedarf weiterer Untersuchungen, um den genauen Ablauf verstehen zu können.

#### 4.1.3.2.3 Einfluss der Konzentration stabiler Elektrolyte

Die **Konzentration des Elektrolyten** in der Lösung ist ein weiterer Parameter, der Einfluss auf die Gasbildungsrate nimmt. Für NaCl wurden Messungen der Gasbildungsrate in einem weiten Konzentrationsbereich bis zu 20 Ma.-% im Reaktor Typ I vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

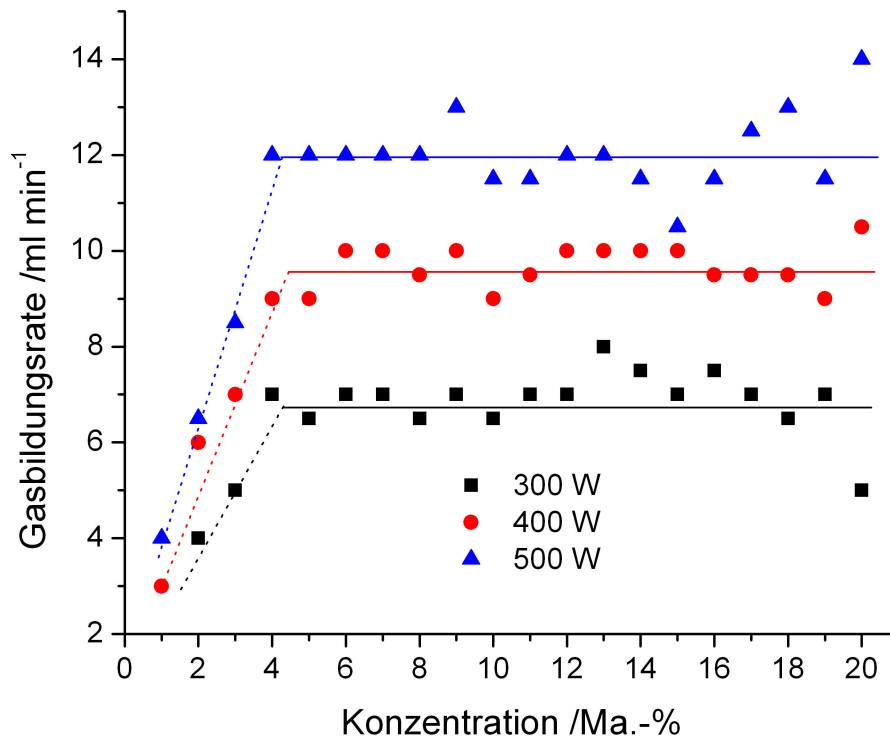


Abbildung 4.24: Abhängigkeit der Gasbildungsrate im Reaktor Typ I von der Konzentration an NaCl in der Lösung für drei HF-Leistungen

Bei den Experimenten war eine Mindestkonzentration von etwa 0,5 Ma.-% NaCl ( $\approx 0,09$  M) notwendig, um Entladungen und eine Gasbildung zu realisieren. Bei Erhöhung der Konzentration nahm die Gasbildungsrate in einem bestimmten Bereich näherungsweise linear zu. Ab einer Konzentration von etwa 4 Ma.-% blieb die Gasbildungsrate konstant und veränderte sich durch Erhöhung der Konzentration nicht mehr.

Die Überlegungen zur Ausbildung der Entladung legen nahe, dass weniger die Konzentration der Elektrolyte selbst als vielmehr die mit der Konzentration korrelierte Leitfähigkeit der Lösungen für die Gasbildung relevant ist. Diese bestimmt insbesondere den Abbau des elektrischen Potenzials über der Lösung, wie aus der Betrachtung der Feldstärke in Abbildung 4.6 hervorgeht.

Für NaCl im Speziellen und stabile Elektrolyte im Allgemeinen lässt sich schlussfolgern, dass

- eine Mindestleitfähigkeit der Lösung von etwa  $0,9 \text{ S m}^{-1}$  ( $\approx 0,5$  Ma.-% NaCl) erforderlich ist, um Entladungen und eine Gasbildung zu erzeugen,

- die Gasbildungsrate näherungsweise linear mit der Leitfähigkeit bis zu einem Wert von etwa  $5,6 \text{ S m}^{-1}$  zunimmt ( $\approx 4 \text{ Ma.-% NaCl}$ ) und
- die Gasbildungsrate oberhalb einer Leitfähigkeit von etwa  $5,6 \text{ S m}^{-1}$  konstant bleibt.

Eine mögliche Erklärung für die Stabilität bei hohen Konzentrationen ist, dass der Abbau des elektrischen Potenzials über der Lösung oberhalb von  $\sigma \approx 5,6 \text{ S m}^{-1}$  so gering ist, dass stets die gleichen Verhältnisse (Produkt aus der Feldstärke und dem Weg erreicht die Durchschlagsspannung in Wasserdampf) in der Verengung realisiert werden. Eine Feldstärke von  $2,6 \text{ MV m}^{-1}$  sollte ausreichend sein, um Entladungen in Wasserdampf zu initiieren [64]. Damit würden sich Charakteristik der Entladung und Gasbildungsrate bei höheren Leitfähigkeiten nicht mehr ändern und wären so unabhängig von der Elektrolytkonzentration. Allerdings ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit von manchen Elektrolytlösungen bei sehr hohen Konzentrationen stabil bleibt oder auch wieder abnehmen kann [27]. Infolgedessen sollte sich die Gasbildung ebenfalls vermindern, wenn es sich um stabile Elektrolyte handelt. Bei reaktiven Elektrolyten könnte die Gasbildung trotzdem zunehmen, wenn die Abnahme der Wasserdissoziation durch die Erhöhung der Konzentration an durch die Entladung umwandelbarer Edukte überkompensiert wird.

##### 4.1.3.2.4 Einfluss des äußeren Druckes

In weiteren Experimenten wurde der Druck über  $5 \text{ Ma.-% NaCl}$ - und  $2 \text{ Ma.-% HCl}$ -Lösungen im Reaktor Typ I mit einer Wasserstrahlpumpe abgesenkt und mit einem Manometer gemessen (Abbildung 4.18). So konnten Entladungen bereits bei niedrigeren Temperaturen der Lösung unterhalb von  $100^\circ\text{C}$  initiiert werden. Bei  $80 \text{ mbar}$  lag die Temperatur der Lösungen zu Beginn der Entladungen bei etwa  $45^\circ\text{C}$ .

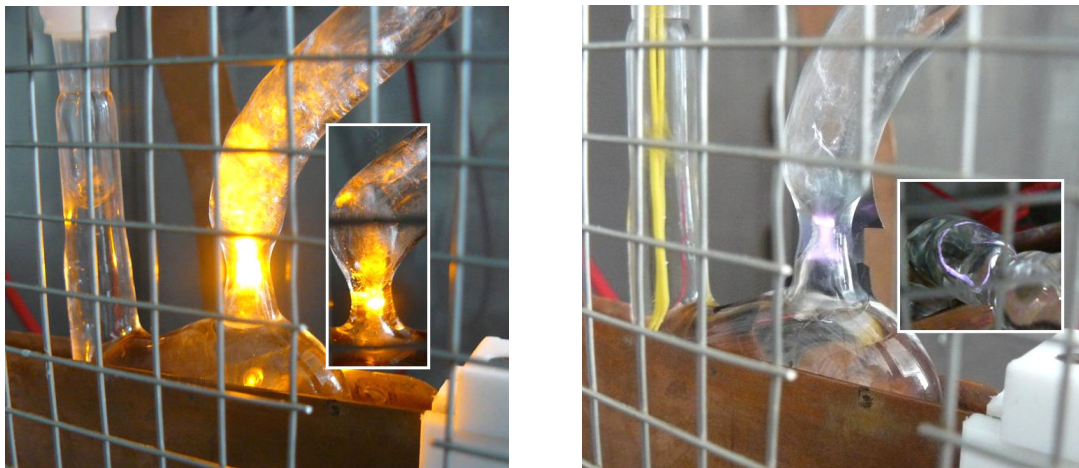


Abbildung 4.25: Entladungen in einer  $5 \text{ Ma.-% NaCl}$ - (links) und einer  $2 \text{ Ma.-% HCl}$ -Lösung (rechts) bei einer HF-Leistung von  $500 \text{ W}$  und einem Absolutdruck auf den Lösungen von etwa  $80 \text{ mbar}$ . Des Weiteren sind die Ausschnitte aus der Abbildung 1.2 dargestellt, die die Verengung mit Entladung zeigen.

Die Lichtintensität der Entladungen war gegenüber dem Fall bei Normaldruck gesteigert (siehe Abbildung 4.25). Das von Entladungen erfasste Volumen war ebenfalls größer und nicht mehr auf einen dünnen Ring begrenzt. Demgegenüber deuten erste Messungen auf eine Verminderung der Gasbildungsrate mit abnehmendem Druck hin. Diese

Aussage ist allerdings unsicher und muss durch neue Experimente noch reproduziert werden. Hinsichtlich der Anwendung zur Wasserstoffproduktion ist die Absenkung der Temperatur ein energetischer Vorteil. Allerdings muss noch geprüft werden, ob dieser angesichts niedrigerer Gasbildungsraten insgesamt erhalten bleibt.

## 4.2 Charakterisierung des durch Entladungen erzeugten Lichts mittels Optischer Emissionsspektroskopie (OES)

Die mit Entladungen korrelierte Lichtemission wurde für Lösungen der Elektrolyte HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und NaCl mit dem erweiterten Aufbau (siehe Abbildung 3.9) spektroskopisch untersucht. Dabei wurden sowohl die HF-Leistung als auch die Konzentration der Elektrolyte variiert. Die Spektren für alle Elektrolyte außer NaCl sind in der Abbildung 4.26 dargestellt und jeweils um den Wert von 5000 bezüglich der Intensität gegeneinander verschoben, um die Details besser erkennen zu können. Zur Untersuchung des Spektrums von NaCl musste ein Filter für die intensive Natrium-D-Linie in den Strahlengang eingebracht werden, der Licht um 590 nm stark dämpft. Leider war dieser auch im UV-Bereich dämpfend, so dass nur verfälschte Spektren für NaCl erhalten werden konnten (siehe Abbildung 5.10 auf Seite 109).

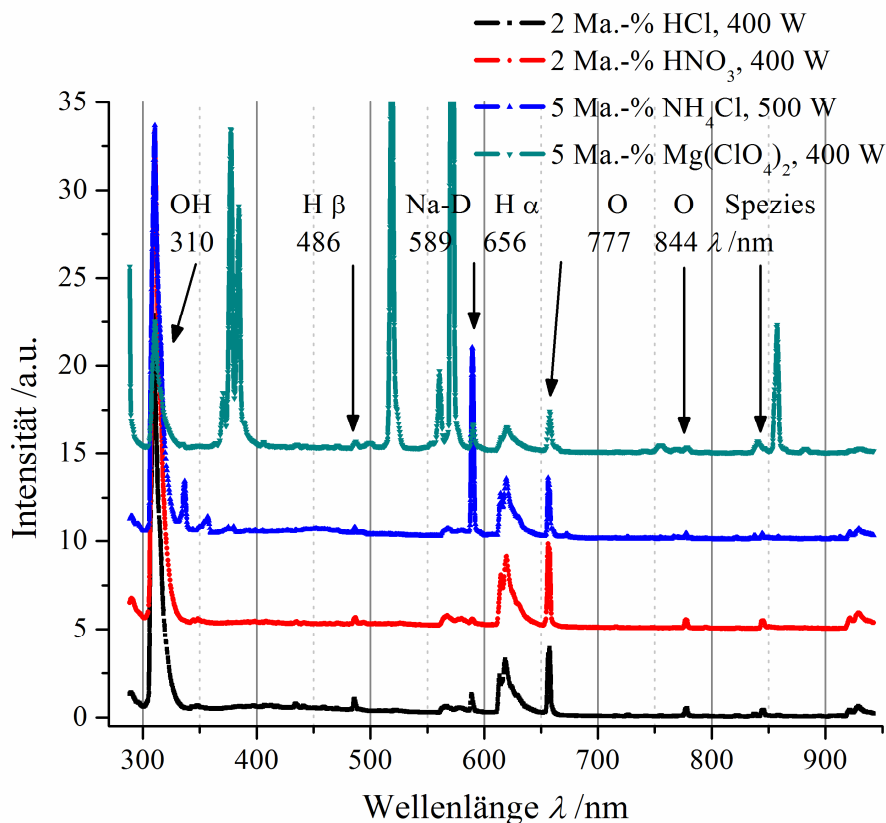
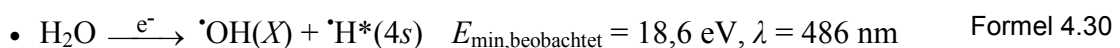
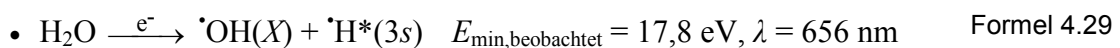
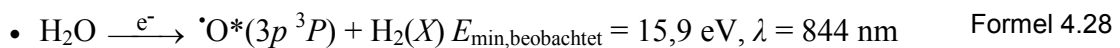
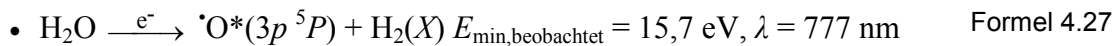
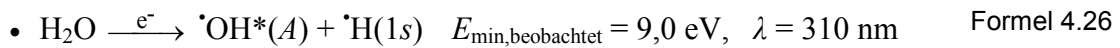


Abbildung 4.26: OES-Spektren des Entladungsbereiches bei Verwendung verschiedener Elektrolytlösungen (HCl: schwarz, HNO<sub>3</sub>: rot, NH<sub>4</sub>Cl: blau und Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: türkis)

Um den Spektralbereich von 290 bis 940 nm abdecken zu können, musste das Gitter auf zwei verschiedene Stellungen gebracht werden (nah-UV und nah-IR). Nach erfolgreicher Kalibrierung (siehe Anhang A.6) wurden die bei den beiden Gitterstellungen erhaltenen Spektren miteinander verschmolzen, so dass zusammenhängende Spektren in Abbildung 4.26 dargestellt werden können.

Die Linien, die bei allen Elektrolyten auftraten, sind explizit mit ihrer Wellenlänge in der Abbildung 4.26 angegeben und haben (mit Ausnahme der Na-D-Linie) bei der Wasserdissoziation entstehende, durch Elektronenstöße angeregte OH-, H- und O-Radikale als Ursache. Die Hypothese, dass die Anregungsprozesse durch Elektronenstöße induziert werden, wird später noch ausführlich diskutiert und begründet. Sie bildet die Basis des entwickelten Modells für das Phänomen der RW-induzierten Wasserdissoziation.

Die von diesen angeregten Spezies stammenden Emissionslinien können auf die folgenden **dissoziativen Anregungsprozesse** zurückgeführt werden [65]:



$E_{\min, \text{beobachtet}}$  stellt die in [65] angegebene, experimentell beobachtete Mindestenergie der Elektronen dar, die teilweise deutlich von einem theoretisch begründeten Wert  $E_{\min, \text{theoretisch}}$  abweichen kann. Die jeweils angeregten Spezies sind mit einem \*-Symbol markiert. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf das bei der Relaxation der angeregten Spezies emittierte Licht. Für die Beschreibung der Zustände der Atome bzw. Moleküle wurden im Falle von Wasserstoff direkt die Haupt- und Nebenquantenzahl und in allen anderen Fällen ein spektroskopischer Term, der Spin und Drehimpuls des gesamten Teilchens angibt, verwendet. Bei Molekülen werden der Grundzustand mit  $X$  und alle weiteren Zustände mit aufsteigenden Buchstaben, beginnend mit  $A$ , bezeichnet. So entsprechen die Grundzustände für OH  $X^2\Pi$  und für  $\text{H}_2$   $X^1\Sigma_g^+$  und der angeregte Zustand für OH  $A^2\Sigma^+$ . Die zugrunde liegende Nomenklatur wird z.B. in [66] erläutert.

Zusätzlich sind bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die Linien des 2. positiven Systems des molekularen Stickstoffs und bei  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  Linien von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Mg}^+$  und  $\text{Cl}^0$  im Spektrum zu sehen [67]. Eine Auflistung der gefundenen Linien ist in der Tabelle 5.3 auf Seite 111 zu finden.

Die OH-Bande mit ihrem Maximum bei 310 nm ist, außer für  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , die dominante Erscheinung im Spektrum. Diese Bande resultiert aus dem Übergang des OH-Radikals im ersten angeregten Zustand mit der Bezeichnung  $A^2\Sigma^+$  in den Grundzustand ( $X^2\Pi$ ) [68,69,70]. Abbildung 4.27 stellt einen Ausschnitt des Spektrums im Bereich der OH-Radikale bei einem Wasserdampf-Partialdruck von 2,5 kPa, der bei etwa 21 °C vorliegt, dar. Sie ist aus [68] entnommen. Die Hauptbande um 310 nm entspricht elektronischen Übergängen, bei denen der Schwingungszustand der Moleküle vor dem Relaxationsprozess  $v'$  der gleiche ist wie nach dem Relaxationsprozess  $v''$ . Zur Charakterisierung

von Relaxationsprozessen werden die Schwingungszustände der beteiligten Teilchen in der Form  $(v', v'')$  angegeben und z.B. mit (0,0), (1,1) und (2,2) bezeichnet. Die Bande um 283 nm entspricht hingegen Übergängen, bei denen sich die Schwingungszustände  $v$  um  $-1 = v'' - v' = \Delta v$  unterschieden, z.B. (1,0), (2,1), (3,2). Des Weiteren ist in Abbildung 4.27 auch die Emissionslinie des Stickstoffmoleküls bei 337 nm zu sehen. In der nebenstehenden Abbildung 4.28, wo das Spektrum in einem eigenen Experiment mit einer 2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewonnen wurde, sind dieselben Übergänge zu sehen, wobei die spektrale Auflösung des verwendeten Systems etwas geringer war als in der Arbeit [68], so dass z.B. die OH-Bande etwas schlechter aufgelöst wurde.

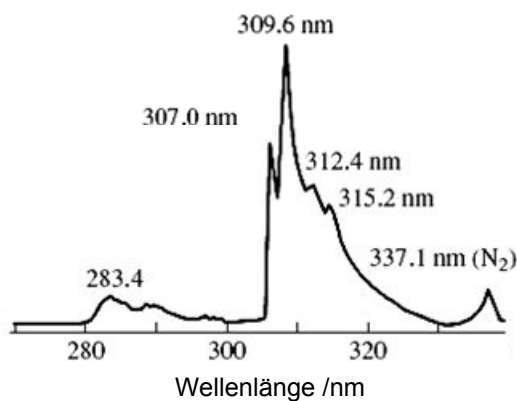


Abbildung 4.27: Typisches Spektrum im UV-Bereich für ein Glühentladungsplasma unter Gleichspannung in Wasserdampf bei einem Partialdruck von 2,5 kPa: aus [68]

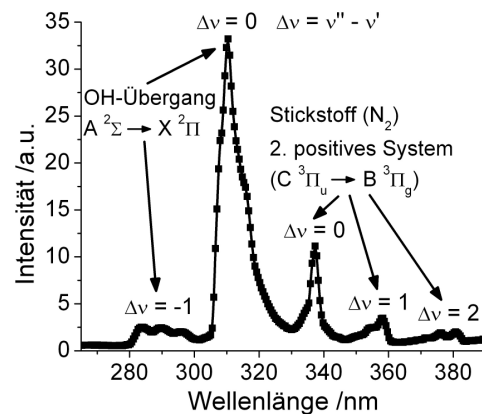


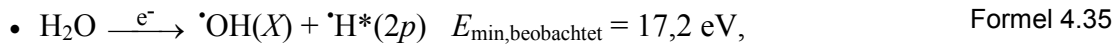
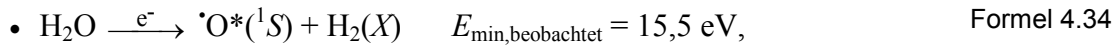
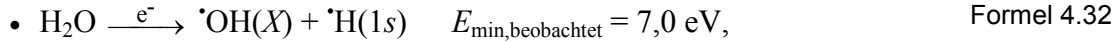
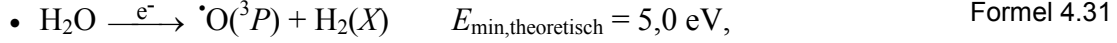
Abbildung 4.28: Mit einer 2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung erhaltenes Spektrum im Bereich der OH-Bande, wobei die OH-Übergänge mit  $\Delta v = -1$  und 0 und die  $\text{N}_2$ -Übergänge mit  $\Delta v = 0, 1$  und 2 zu sehen sind

Die Lichtemission, die zusammen mit Entladungen auftrat, zeigt bezüglich der OH-Bande die gleiche Charakteristik wie eine Glühentladung in Wasserdampf. Insbesondere in [69,70] wird die Entstehung dieser Emissionsbande durch Elektronenstoßprozesse mit Wassermolekülen in der Gasphase begründet. Die Entstehung der H- und O-Linien kann durch denselben Prozess erklärt werden [65]. Die Beobachtung angeregter OH-, H- und O-Radikale macht die Annahme wahrscheinlich, dass bei dem untersuchten Phänomen energiereiche Elektronen in der Gasphase eine entscheidende Rolle spielen und die Wasserdissoziation durch folgende Modellvorstellung beschrieben werden kann:

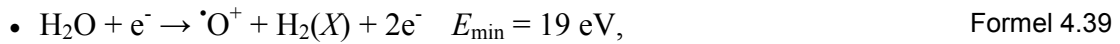
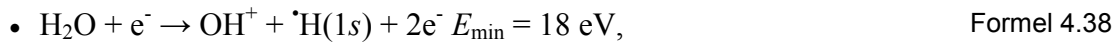
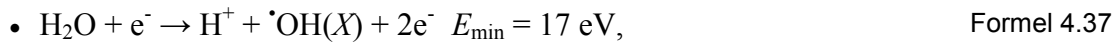
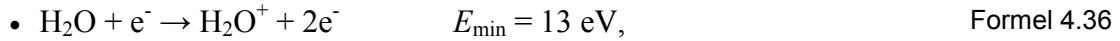
- Energiereiche Elektronen wechselwirken mit Wassermolekülen und übertragen dabei einen Teil ihrer kinetischen Energie, so dass die Wassermoleküle in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden (veränderte Elektronenkonfiguration).
- Die angeregten Zustände der Wassermoleküle sind sehr instabil, so dass diese binnen einiger Picosekunden oder gar Femtosekunden [71,72] dissoziieren und dabei relaxieren.
- Basierend auf der Dissoziation aus den angeregten Zuständen können zahlreiche Reaktionswege auftreten, die sich in ihrer Wahrscheinlichkeit statistisch in Abhängigkeit von der Elektronenenergie und der Temperatur der Wassermoleküle vor dem Stoß verteilen.

Die zahlreichen Anregungszustände des Wassermoleküls werden in [73] ausführlich diskutiert. Sie werden außerdem in [65] genannt, wobei hier der Fokus auf die Produkte der Elektronenstoßprozesse gelegt wurde. Den Zusammenstellungen [65,74] folgend stellen sich die **wahrscheinlichsten Reaktionswege** neben den zuvor genannten, angeregte Radikale bildenden Prozessen als

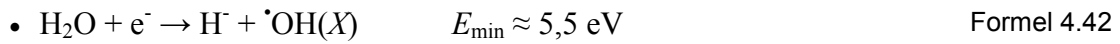
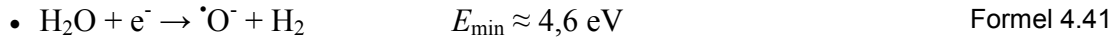
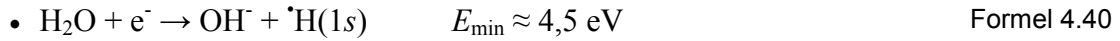
- **dissoziative Anregungsprozesse** in der Form von



- **Ionisationsprozesse** in der Form von



- **dissoziative Anlagerungsprozesse** in der Form von



dar. Die gebildeten Radikale führen durch Radikalrekombinationen zur Bildung (stabiler) molekularer Produkte:



Wo keine experimentellen Daten für einen möglichen Reaktionsweg vorlagen, wurde die aus theoretischen Überlegungen folgende Mindestenergie  $E_{\min, \text{theoretisch}}$  angegeben. Für die Entstehung der stabilen Endprodukte  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  kommen mehrere Bildungswege in Frage. Molekularer Wasserstoff kann sowohl direkt durch die Primärprozesse nach den Formeln 4.27, 4.28, 4.31, 4.33, 4.34, 4.39 und 4.41 als auch indirekt durch Radikalrekombination nach Formel 4.43 gebildet werden. Molekularer Sauerstoff kann nur indirekt entstehen, wobei in erster Linie die Radikalrekombination nach Formel 4.46 und die thermische Spaltung von Wasserstoffperoxid



als finaler Schritt in Frage kommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings keine Experimente durchgeführt, die es ermöglichen, zwischen den genannten Bildungsprozessen zu unterscheiden.

Wie wahrscheinlich die zuvor genannten Reaktionswege relativ zueinander sind, wird durch den Wirkungsquerschnitt  $w$  beschrieben, welcher bereits für viele Wechselwirkungsoptionen von Elektronen mit Wassermolekülen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie experimentell bestimmt werden konnte. Die Arbeit [65] liefert darüber einen breiten Überblick, wobei es leider für die Reaktionen nach Formel 4.31 und Formel 4.33 keine Messungen bzw. Angaben gibt. Dabei wäre gerade der Wirkungsquerschnitt der ersten Reaktion von Interesse, da sie vermutlich relativ wahrscheinlich ist und dabei  $H_2$  direkt gebildet wird. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten OES-Untersuchungen konnten von OH-, H- und O-Radikalen emittiertes Licht nachweisen, wodurch ein Vergleich der einzelnen Intensitäten untereinander möglich wird. Verhältnisse von OES-Linien  $I_x/I_y$  sind für unterschiedliche Bedingungen im Anhang A.6 in Abbildung 5.7 (auf Seite 107) und Abbildung 5.8 aufgeführt. Aus der Gegenüberstellung der Verhältnisse der Wirkquerschnitte aus der Literatur [65]  $w_x/w_y$  und den beobachteten Verhältnissen der OES-Linien ließen sich die Elektronenenergien, die in der Gasphase des Reaktors bei Entladungen auftraten, abschätzen. Die drei Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte  $w(310\text{ nm})/w(656\text{ nm})$ ,  $w(656\text{ nm})/w(844\text{ nm})$  und  $w(656\text{ nm})/w(486\text{ nm})$ , berechnet nach Daten aus [65], sind zusammen mit den zugehörigen gemessenen Verhältnissen der OES-Linien in Abhängigkeit von der Elektronenenergie in der Abbildung 4.29 dargestellt.

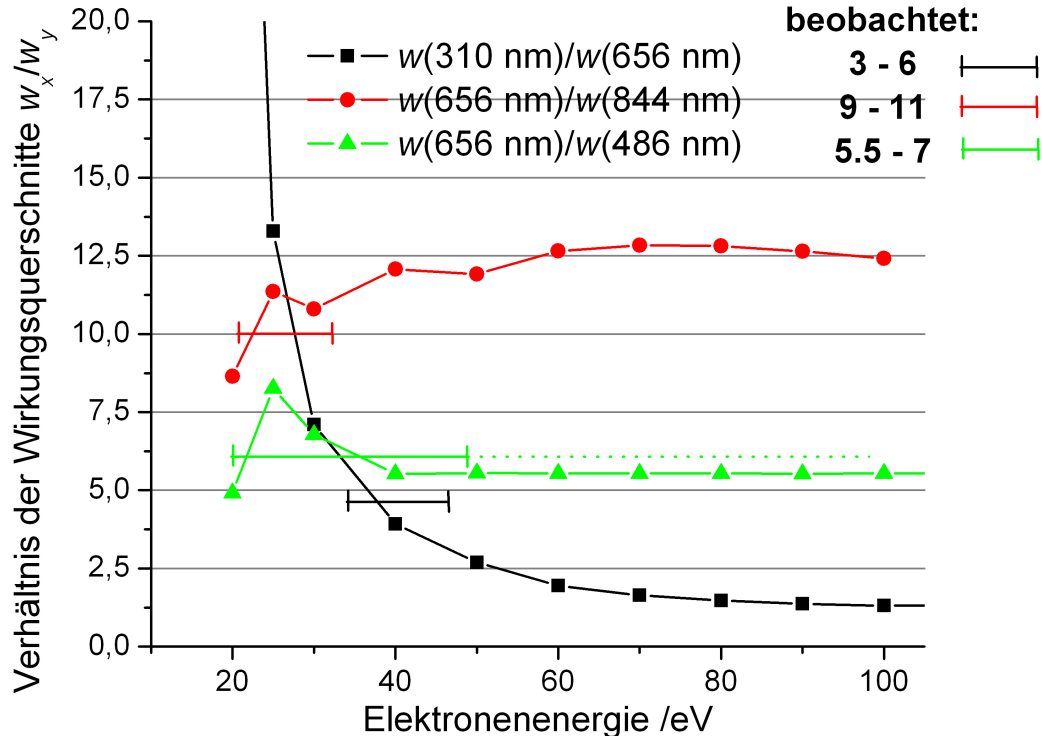


Abbildung 4.29: Abhängigkeit der Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte von der Energie für die Bildung angeregter Radikale (OH mit  $\lambda_{\text{Emission}} = 310\text{ nm}$ , H mit  $\lambda_{\text{Emission}} = 486$  und  $656\text{ nm}$  sowie O mit  $\lambda_{\text{Emission}} = 777$  und  $844\text{ nm}$ ) durch Elektronenstoßprozesse mit Wassermolekülen, berechnet mit Daten aus [65], im Vergleich zu den experimentell ermittelten Größen



Während die Verhältnisse  $w(656\text{ nm})/w(844\text{ nm})$  und  $w(656\text{ nm})/w(486\text{ nm})$  im relevanten Bereich nur eine geringe Abhängigkeit von der Elektronenenergie zeigen, ist sie für  $w(310\text{ nm})/w(656\text{ nm})$  deutlich stärker ausgeprägt. Die beobachteten Verhältnisse der OES-Linien stammen aus vielen Einzelmessungen. Hier wird ein Bereich von Mittelwerten, die bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten wurden, angegeben. Der Vergleich von theoretischen und beobachteten Verhältnissen ist teilweise überlappend und spricht für **mittlere Elektronenenergien zwischen 20 und 50 eV**. Das Vorhandensein der beiden Balmer-Linien (Balmer  $\alpha$  und  $\beta$ ), welche erst bei Elektronenenergien ab etwa 19 eV auftreten, unterstützt die Vermutung, dass in den untersuchten Entladungen dementsprechend hohe mittlere Elektronenenergien vorherrschen. Soweit Messungen der Wirkungsquerschnitte für Reaktionen von Elektronen mit Wassermolekülen vorliegen, sind **bei Elektronenenergien zwischen 20 und 50 eV die Reaktionen nach Formel 4.32 und Formel 4.36 dominierend** [65]. Die Reaktion nach Formel 4.31 sollte aber auch eine große Rolle spielen, wobei Messwerte zum Vergleich fehlen. Die niedrige Mindestenergie  $E_{\text{min,theoretisch}} = 5\text{ eV}$  deutet zumindest darauf hin. Entsprechend sollte der überwiegende Teil aller aus Wasser gebildeten Spezies im Grundzustand vorliegen, d.h. nicht mittels OES beobachtbar sein.

Die gebildeten Spezies können Folgereaktionen eingehen, die als Produkt wieder Wasser bilden. Vermutlich wird nur ein kleiner Teil der Radikale in die stabilen Produkte  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  übergehen. Dieser Anteil, der bisher nicht bekannt ist, bestimmt wesentlich die energetische Effizienz einer möglichen Applikation für die Wasserstoffproduktion.

Prinzipiell sollten sich die OH-, H- und O-Radikale auch für andere gewünschte Reaktionen in der Gasphase nutzen lassen. Darüber hinaus sind energiereiche Elektronen ebenfalls als ein Mittel zur Initiierung gewünschter chemischer Reaktionen einsetzbar [75]. Sowohl die Radikale als auch die Elektronen sollten die angrenzende Flüssigphase erreichen, so dass Reaktionen mit dort vorliegenden Edukten ebenfalls möglich sind. Untersuchungen zum Abbau von Modellschadstoffen wurden im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen und sind im Abschnitt 4.5 zusammengefasst.

## 4.3 Oszilloskopische Charakterisierung des Phänomens

Über einen weiten Bereich der HF-Leistung wurden die Strom- und Spannungssignale im System untersucht und aufgezeichnet. In Abbildung 4.30 ist ein Beispiel der erhaltenen Kurven für einen Zustand gegeben, bei dem eine reine Flüssigphase in der Verengung vorlag. Diese Kurve wird nachfolgend mit entsprechenden Kurven für die Phasen der Blasenbildung und Entladung bei der gleichen HF-Leistung von 250 W verglichen. Die Kurven wurden durch Anpassung an eine Sinusfunktion geglättet. Die Ausgangskurven entsprachen in ihrer Qualität den Strom- und Spannungskurven der Abbildung 3.11 auf Seite 30. Sie waren bereits sinusförmig und die Glättung hat lediglich eine Abweichung von unter 5 % zwischen der Ausgangskurve und der geglätteten Kurve bewirkt. Die Spannung in der Verengung  $U_V$  entspricht der Differenz der Signale der Tastköpfe TK2 und TK1. Aus diesen Signalen und der globalen, an der HF-Elektrode mit TK3 gemessenen Spannung konnten der Leistungseintrag in der Verengung  $P_V$  und der im gesamten Glasreaktor  $P_R$  durch die Beziehungen



$$P_V = \frac{1}{2} U_{V,\max} I_{L,\max} \cos(\varphi),$$

Formel 4.48

$$P_R = \frac{1}{2} U_{HF,\max} I_{L,\max} \cos(\varphi)$$

bestimmt werden, wobei die Maximalwerte der Signale und die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen  $U_V$  bzw.  $U_{HF}$  und  $I_L$  verwendet wurden. Die Bestimmung der Wirkleistung während der Entladungsphase wurde nach

$$P_{V/R} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} U_{V/HF}(t) I_L(t) dt$$

Formel 4.49

ermittelt. Dabei wurde implizit angenommen, dass die Gesamtstromstärke über den Rohrquerschnitt in der Lösung überall gleich groß war, was durch Verschieben der Position der Stromzange entlang des Reaktorrohres bestätigt werden konnte.

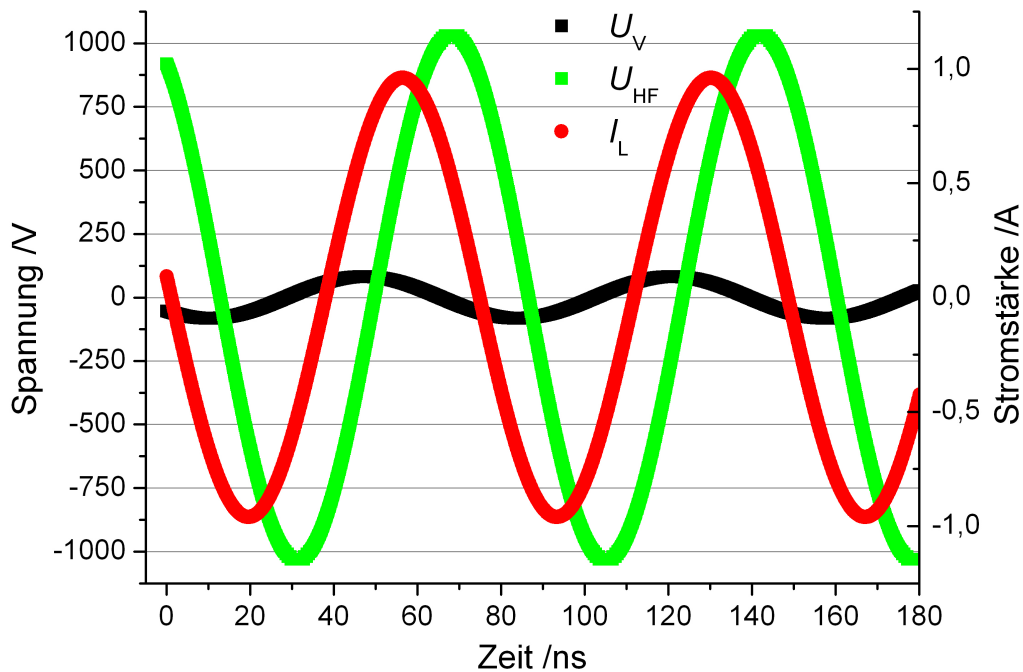


Abbildung 4.30: Strom- (rot) und Spannungssignal (schwarz und grün) im System bei 250 W HF-Leistung während der Erwärmungsphase (■: HF-Spannung an den Elektroden, ■: Spannungsdifferenz über der Verengung)

Während der Erwärmungsphase (Abbildung 4.30) war das über der Verengung abfallende Potenzial mit  $U_{V,\max} = 82$  V relativ gering im Vergleich zur gemessenen Spannung an den Elektroden mit  $U_{HF,\max} = 1030$  V, wobei eine Phasenverschiebung von  $103^\circ$  bestand. Hingegen betrug der Strom in der Lösung  $I_{L,\max} = 0,96$  A und hatte eine Phasenverschiebung zur HF-Spannung von etwa  $-58^\circ$ .

Während der Phase der Blasenbildung ergaben sich signifikant veränderte zeitliche Strom- und Spannungsverläufe. Dies ist in der Abbildung 4.31 zu sehen, wo sich die Phasenverschiebungen deutlich verminderten und die Stromstärke deutlich kleiner war ( $I_{L,\max} = 0,35$  A) als im Falle der Abbildung 4.30 bei gleichzeitigem Ansteigen der Spannung in der Verengung ( $U_{V,\max} = 353$  V). Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen über den Gesamt Widerstand im Reaktorsystem (siehe Abbildung 3.7), bei de-

nen sich ein erhöhter Gesamtwiderstand ergab, wenn die Wasserverdampfung zur Blasenbildung und zu einer Verringerung der Elektrolytfilmdicke in der Verengung führte. Anhand der Strom- und Spannungsverläufe war es nicht möglich, zwischen der Leistung für die kontinuierliche Erwärmung und der Leistung für die einsetzende Verdampfung zu unterscheiden. Jedoch ergibt sich nach Formel 4.48 näherungsweise eine Verdoppelung der in die Verengung eingebrachten Leistung. Dies ist qualitativ mit der Darstellung der Lösung als eine Reihenschaltung von Widerständen zu verstehen, wenn sich einer der Reihenwiderstände im System (Formel 4.19) erhöht. Zieht man die Kontinuitätsbedingung für den Strom und die verminderte Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung in der Verengung in Betracht, so erhöht sich relativ die abfallende Spannung und es wird in dem erhöhten Reihenwiderstand relativ mehr HF-Leistung in Wärme umgewandelt als in der Erwärmungsphase.

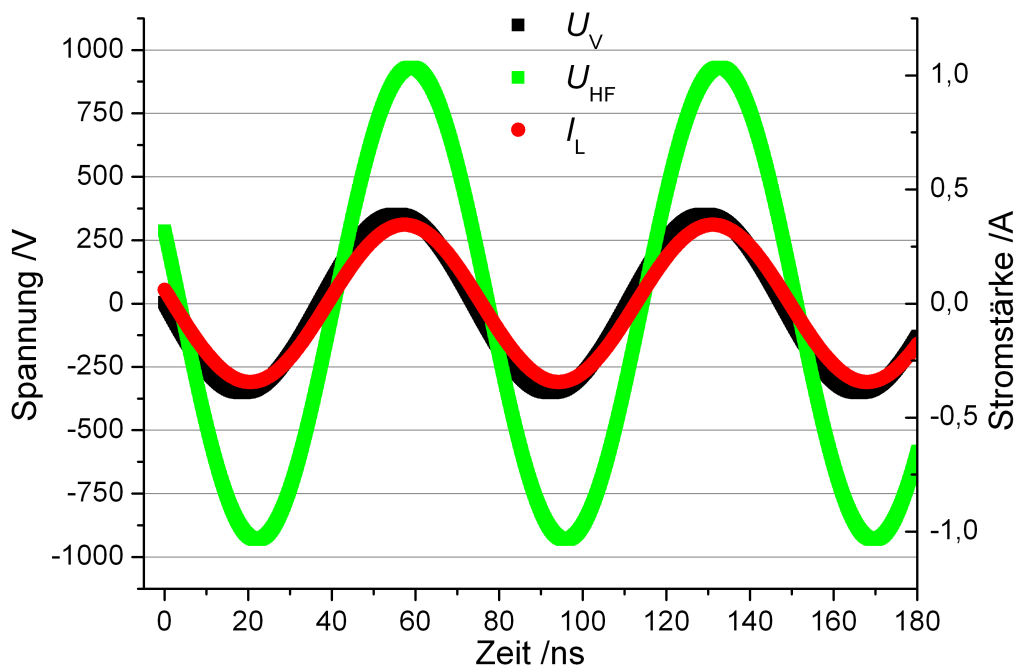


Abbildung 4.31: Strom- (rot) und Spannungssignal (schwarz und grün) bei einer HF-Leistung von 250 W und Blasenbildung in der Verengung

Mit dem Einsetzen von Entladungen ergab sich ein neues oszillographisches Bild, wie in der Abbildung 4.32 zu sehen ist. Ähnlich wie bei den zeitlichen Verläufen von  $U_V$  und  $I_L$  während der Phase der Blasenbildung ohne Entladungen waren auch hier beide Verläufe fast phasengleich. Im Unterschied dazu und auch im Unterschied zu den zeitlichen Verläufen während der Erwärmungsphase war die Stromlinie durch das Auftreten von zwei Maxima gekennzeichnet. Beide Kurven der Maxima einer Halbperiode hatten vergleichbare Pulsbreiten von ca. 19 ns und waren durch ein Minimum getrennt, welches nahezu bis auf den Strom  $I = 0$  A zurückging.

Das Auftreten von Entladungen führte also in Ergänzung zu dem globalen Stromsignal in der Lösung mit der Ausgangsfrequenz zu einem weiteren Stromsignal geringerer Amplitude und der dreifachen Frequenz. Diese kann, wie in der Abbildung 4.33 gezeigt wird, durch eine Fourier-Transformation des Stromsignals eindeutig belegt werden. In der Abbildung 4.34 ist diese Überlagerung durch eine Modellrechnung für  $A_E = 0,14$  A

und  $B_E = 0,13 \text{ A}$  demonstriert, wobei  $\varphi = 59^\circ$  betrug und die Formel 4.50 angewendet wurde.

$$I(t)_L = A_E \sin(2\pi f t) + B_E \sin(2\pi 3f t + \varphi) \quad \text{Formel 4.50}$$

Der entstandene zeitliche Verlauf des Stromsignals stimmt sehr gut mit dem überein, der in Abbildung 4.32 gemessen wurde. Die genaue Form der gemessenen Stromkurve war zwar für die einzelnen Experimente stark variabel, jedoch blieb die Verdreifachung der Frequenz bei allen Untersuchungen im Entladungsfall erhalten. Es bleibt zunächst Spekulation, ob die ermittelten Pulse der dreifachen Frequenz im Stromsignal echte Entladungspulse sind oder ein aus vielen kleineren Entladungspulsen gemitteltes Stromsignal darstellen.

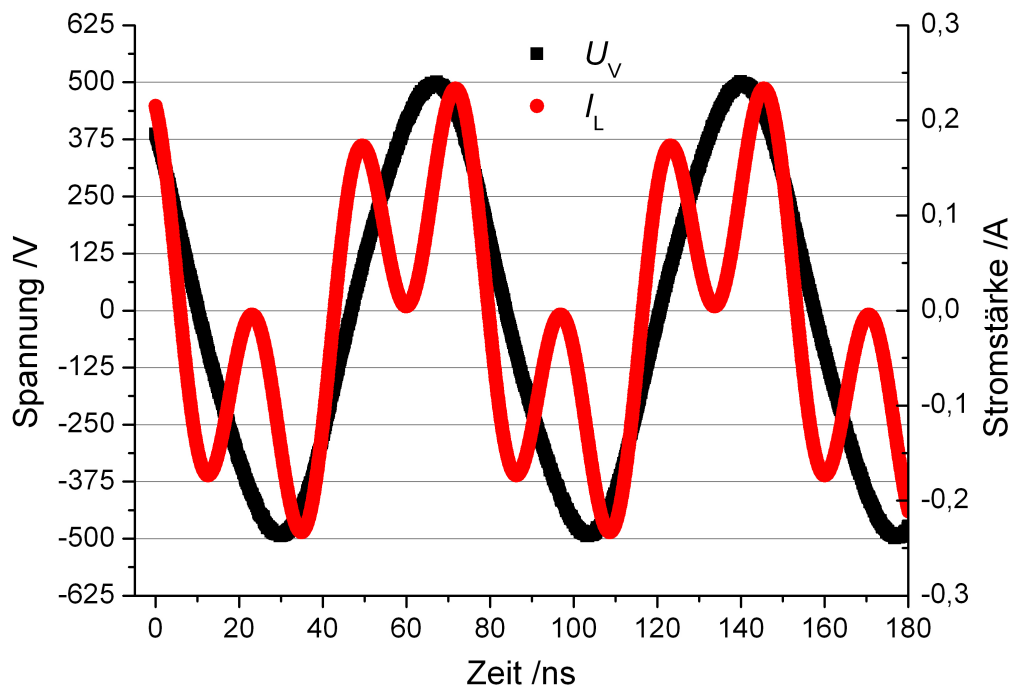


Abbildung 4.32: Strom- (rot) und Spannungssignal (schwarz) im System bei 250 W HF-Leistung bei Vorhandensein von Entladungen in der Verengung

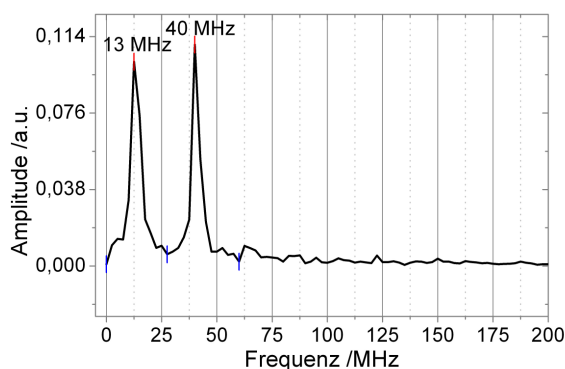


Abbildung 4.33: Fourier-Transformation des Stromsignals bei Entladungen mit 300 W HF-Leistung

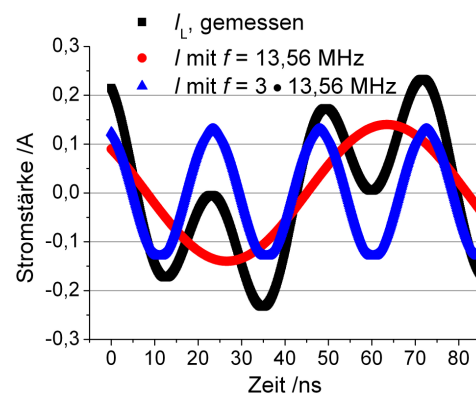


Abbildung 4.34: Modellierung der Stromkurve nach Formel 4.50 bei Vorhandensein von Entladungen

Das limitierende Glied in der Messeinrichtung ist die Stromzange mit einer spektralen Bandbreite von 250 MHz, welche demnach ca. 18 reale Messpunkte pro Periode (73,7 ns) im Stromsignal, jedoch nur 6 reale Messpunkte bei der dreifachen Frequenz erzeugen würde. Entsprechend des Abtast- oder Sampling-Theorems ist für die adäquate Erfassung eines Signals mindestens die doppelte Abtastfrequenz notwendig. Diese Bedingung wird zwar für die dreifache Frequenz noch erfüllt, Frequenzen oberhalb von 125 MHz können jedoch nicht mehr nachgewiesen werden. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass die Komplexität des Stromsignals größer ist als durch die Messungen erfasst.

Von den genannten Möglichkeiten absehend wird es als wahrscheinlich betrachtet, dass es sich bei dem lokalen Minimum zwischen zwei Maxima mit Breiten von ca. 19 ns um *eine* Entladung handelt, d.h. die Verdreifachung der Frequenz durch sich wiederholende Entladungen auf den Halbwellen der Trägerfrequenz von 13,56 MHz hervorgerufen wird. Es erscheint als durchaus möglich, Entladungen auf solch kurzen Zeitskalen initiieren zu können, da auch andere Arbeitsgruppen die Initiierung von Plasmaentladungen mit einer anregenden Frequenz von 13,56 MHz realisieren konnten [76,77] und einzelne Entladungen nicht länger als die halbe Periodendauer ( $\approx 37$  ns) sein können. Die Entladung könnte wie folgt ablaufen (Abbildung 4.35):

- Durch die sich über der Wasserdampfblase aufbauende Spannung bilden sich Raumladungszonen in der Gasphase aus, die der äußeren Spannung entgegengesetzt geladen sind. Während dieser Phase nimmt die messbare Stromstärke  $I_L$  zu („Laden des Kondensators“).
- Ist die Durchschlagsspannung in Wasserdampf erreicht, so kommt es zu einer Entladung in der Gasphase, die dem Strom in der Lösung entgegengesetzt ist. Dadurch nimmt die messbare Stromstärke ab und es ergibt sich ein lokales Minimum („Entladen des Kondensators“).
- Mit fortschreitender Entladung der Raumladungszonen nimmt der Entladungsstrom ab. Dadurch steigt der messbare Strom in der Lösung wieder an.

Dies ist *eine* mögliche Interpretation der Messergebnisse. Eine detaillierte Aufklärung des Entladungsverlaufs ist mit den durchgeführten Messungen leider nicht möglich. Auch für die Strom-Spannungs-Verläufe in der Entladungsphase kann eine Auftrennung der eingebrachten Leistung auf die einzelnen Bereiche (Erwärmung – Verdampfung – Entladung) nicht gegeben werden. Demnach stellen die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte Obergrenzen für die Wirkleistung der Entladung dar. Bei der beschriebenen Herangehensweise ergeben sich Leistungseinträge und damit thermische Wirkungsgrade in der Verengung mit reiner Flüssigphase zwischen 11 und 14 % bezogen auf die am Generator eingestellte HF-Leistung. Dies steht in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit Werten, die aus der Erwärmung abgeleitet wurden und die in Abbildung 4.16 im Abschnitt 4.1.1.2 dargestellt wurden. Bei Anwesenheit von Blasen in der Verengung ergeben sich hingegen fast doppelt so hohe Wirkungsgrade. Es ist bisher jedoch nicht verstanden, warum sich der Wirkungsgrad in der Verengung während der Phase der Blasenbildung verdoppelt, um bei Einsetzen der Entladungen wieder auf ca. 10 % abzusinken.

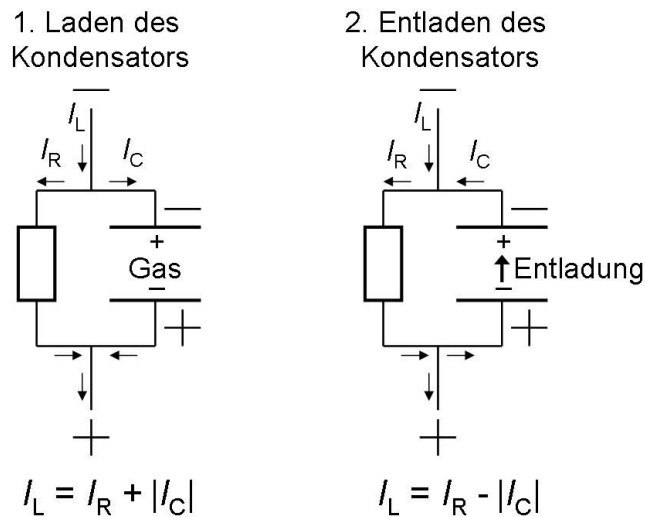


Abbildung 4.35: Ersatzschaltbild der Verengung, dargestellt als Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität. In der ersten Phase wird das Gas aufgeladen. Nach dem Erreichen der Durchschlagsspannung wird das Gas in der zweiten Phase entladen. Die Pfeile geben die Richtung der lokalen Ströme an.

Die Angabe eines spezifischen Wirkungsgrades für die in Entladungen umgesetzte HF-Energie ist mit großer Unsicherheit versehen. Die hier bestimmte Wirkleistung von ca. 30 W, die Grundlage der Wirkungsgradangabe ist, stellt eine Obergrenze für die entladungsbedingte Wirkleistung dar. Die in den Elektronenstoßprozessen eingebrachte Leistung wäre signifikant kleiner als 30 W, wenn die während der Entladungsphase ablaufenden Erwärmungs- und Verdampfungsprozesse weiterhin über den klassischen Weg der ohmschen Erwärmung angetrieben würden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es mit dem Einsetzen der Entladungen zu einem Mechanismuswechsel kommt, bei dem die Erwärmung und Verdampfung des Wassers durch Thermalisierung von beschleunigten Elektronen an der Grenze zwischen Gas- und Flüssigphase verursacht wird. Auch das parallele Auftreten beider Prozesse ist natürlich möglich.

Interessanterweise finden sich annähernd 100 % der HF-Leistung während der Erwärmungsphase wieder (Tabelle 4.1), wenn man die an der HF-Elektrode gemessene, globale Spannung und das Stromsignal in der Lösung für eine Berechnung der Wirkleistung  $P_R$  nach Formel 4.48 zugrunde legt. Dies bedeutet, dass während der Erwärmungsphase praktisch keine HF-Leistung durch parasitäre Verbraucher (Parallelkondensator und Matchbox) in Wärme umgewandelt wird und auch die etwaige Abstrahlung elektromagnetischer Wellen in die Umgebung energetisch keine Rolle spielt. Während der Phase der Blasenbildung sinkt der Wirkungsgrad für den gesamten Reaktor von 100 auf 64 %. Für diese Beobachtung konnte bisher keine schlüssige Erklärung gefunden werden.

Wenn man annimmt, dass für die Wasserverdampfung eine Leistung  $P_{\text{Verdampfung}} \approx 30$  W (entspricht  $P_V(\text{Blasen}) - P_V(\text{Erwärmung})$  in Tabelle 4.1) bei 250 W HF-Leistung aufgewendet wird, lässt sich mit Formel 4.51 der entstehende Volumenstrom an Dampf  $\dot{V}$  abschätzen.

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho_{\text{Dampf}}} = \frac{P_{\text{Verdampfung}}}{\rho_{\text{Dampf}} q_{\text{Dampf}}}, \quad \text{Formel 4.51}$$

Verwendet man für die Dichte von Wasserdampf  $\rho_{\text{Dampf}} = 0,59 \text{ kg m}^{-3}$  bei  $100^\circ\text{C}$  und für die spezifische Verdampfungswärme  $q_{\text{Dampf}} = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$ , erhält man  $\dot{V} = 22,5 \text{ ml s}^{-1} \approx 1,35 \text{ l min}^{-1}$ . Geht man zum Abschnitt über die Blasenbildung (4.1.2, Seite 48), kann man die Anzahl der Blasen, die pro Sekunde in der Verengung gebildet wurden, aus der Abbildung 4.17 berechnen. Dafür bildet man den reziproken Wert der im Abschnitt 4.1.2 eingeführten relativen Dauer von Blasen (Anteil einer Sekunde, während dessen eine Gasphase in der Verengung existiert hat). Bei einer relativen Dauer von 0,17, wobei dieser Wert kurz vor Etablierung einer permanenten Dampfblase gefunden wurde, bildeten sich etwa 6 Blasen pro Sekunde. Diese Blasen nahmen etwa ein Volumen von 1 ml ein, so dass sich  $\dot{V} = 6 \text{ ml Dampf pro Sekunde}$  ergibt. Aus diesen beiden Abschätzungen lässt sich die gebildete Dampfmenge  $\dot{V}_{\text{Dampf}}$  auf einen Bereich zwischen 6 (bei diskontinuierlicher Blasenbildung) und  $22 \text{ ml s}^{-1}$  (bei stabiler Blase) eingrenzen.

Nun lässt sich die Konzentration von Wasserstoff in einer als quasi-stationär angenommenen Gasblase in der Verengung berechnen, wenn Entladungen die Wasserdissoziation initiieren und dadurch aus zwei Wassermolekülen ein Sauerstoffmolekül und zwei Wasserstoffmoleküle entstehen. Der Quotient aus dem Teilvolumen  $V_X$  und dem dieses Teilvolumen beinhaltenden Gesamtvolumen  $V_{\text{gesamt}}$  in der Blase entspricht im quasi-stationären Fall dem Quotienten aus dem neu gebildeten Teilvolumen und dem Volumen des neu gebildeten Gasgemisches pro Zeiteinheit. Da das im Gasfänger beobachtbare Gasvolumen  $V_{\text{Gas}}$  zu zwei Dritteln aus  $\text{H}_2$  besteht und sich das Volumen des Gasgemisches in der Blase  $V_{\text{gesamt}}$  aus dem Wasserdampfvolument  $V_{\text{Dampf}}$  und dem Volumen an im Gasfänger beobachtbarem Gas zusammensetzt, gilt für eine quasi-stationäre Blase die Formel 4.52, wobei die Volumenänderung durch Temperaturvariation unberücksichtigt bleibt.

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{\dot{V}_{\text{H}_2}}{\dot{V}_{\text{gesamt}}} = \frac{2\dot{V}_{\text{Gas}}}{3(\dot{V}_{\text{Dampf}} + \dot{V}_{\text{Gas}})}. \quad \text{Formel 4.52}$$

Verwendet man  $\dot{V}_{\text{Gas}} = 7 \text{ ml min}^{-1}$  (bei 300 W in Abbildung 4.24) und die zuvor genannte Dampfbildungsrate ( $22 \text{ ml s}^{-1}$  bei stabiler Blase), ergibt sich eine quasi-stationäre  $\text{H}_2$ -Konzentration von etwa 0,4 Vol.-% in der Gasphase in der Verengung. Diese Abschätzung könnte für noch durchzuführende Modellierungen der plasmachemischen Prozesse hilfreich sein. Eine solch niedrige  $\text{H}_2$ -Konzentration in einer Wasserdampf-atmosphäre (0,4 Vol.-%) macht das Ausbleiben der Verbrennung des Knallgasgemisches plausibel. Hingegen konnte man bei Kanzius [4] eine stehende Flamme auf der sich im Fokus eines HF-Feldes befindlichen Elektrolytlösung erzeugen. In diesem Punkt unterscheiden sich die Realisierungen der RW-induzierten Wasserdissoziation von Kanzius und der hier vorgestellten Art deutlich.

Es lässt sich ein theoretischer Wirkungsgrad für die Umwandlung von elektrischer Energie in chemisch gebundene Energie für die Reaktion



angeben, wobei die Rückreaktion eine Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{B,H}_2\text{O}} = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufweist.

Die Leistung, die in chemisch gebundener Form als Wasserstoff wiederzufinden ist, lässt sich nach

$$P_{\text{H}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{Gas}}}{V_{\text{n}}} \frac{273,15 \text{ K}}{T} \Delta H_{\text{B,H}_2\text{O}} \frac{2}{3} \quad \text{Formel 4.54}$$

berechnen. Bei 250 W eingesetzter HF-Leistung wurden  $\dot{V}_{\text{Gas}} \approx 7 \text{ ml min}^{-1}$  Knallgas bei  $T = 298 \text{ K}$  Gastemperatur gefunden. Das molare Normvolumen beträgt  $V_{\text{n}} = 22,4 \text{ l mol}^{-1}$  bei 273 K. Setzt man diese Werte in Formel 4.54 ein, so erhält man eine Leistung  $P_{\text{H}_2} = 0,8 \text{ W}$ . Demgegenüber steht eine Entladungsleistung bei 250 W HF-Leistung von 30 W, so dass etwa 2,7 % der Entladungsleistung in chemisch gebundener Form als Wasserstoffgas wiedergefunden werden können. Betrachtet man die insgesamt aufgebraachte Leistung der Gesamtanordnung, verschlechtert sich dieser Wirkungsgrad um den Faktor 10. Dieser schlechte Wirkungsgrad ergibt sich vermutlich daraus, dass ein Großteil der primären Dissoziationsprodukte, OH-, H- und O-Radikale sowie  $\text{H}_2$ , wieder zu Wassermolekülen reagieren, was thermodynamisch begünstigt ist.

Mit den Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, die den Stand der Technik repräsentieren, können typischerweise 50 % der Primärenergie in Form von chemischer Energie des Wasserstoffgases wiedergefunden werden. Dies ist auch die relevante Bezugsgröße, da bei der energetischen Verwertung des Wasserstoffs in der Regel die Oxidation zu Wasser genutzt wird. Der ermittelte Wirkungsgrad für das untersuchte Phänomen ist also deutlich geringer.

Der in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau kann wahrscheinlich noch verbessert werden. Jedoch stellt die Rückreaktion der primären Dissoziationsprodukte  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{H}\cdot$  zu Wassermolekülen ein Charakteristikum dieses Verfahrens dar, welches nur schwer umgangen werden kann. Demnach geht ein Großteil der aufgewendeten Energie in diese nicht erwünschte Reaktion und wird letztlich in Rekombinationsprozessen thermalisiert. Das Einbringen von OH-Radikalquenchern stellt zumindest eine theoretische Möglichkeit dar, diese Radikalrekombination zurückzudrängen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht. Die Nutzung des in dieser Arbeit untersuchten Verfahrens zur Wasserstofferzeugung kann keine Konkurrenz zu etablierten Verfahren darstellen, solange die Rückreaktion der primär gebildeten Spezies nicht drastisch vermindert werden kann. Daran ändert wahrscheinlich auch die Tatsache nichts, dass im Gegensatz zu etablierten Methoden Salzwasser wie z.B. Meerwasser als Ausgangssubstanz genutzt werden kann. Dieses Ergebnis wurde qualitativ bereits vor den durchgeführten Untersuchungen erwartet.

	1 kW HF-Generator		Verengung					Gesamter Reaktor				
	$P_{\text{HF}} / \text{W}$	$U_{\text{HF}} / \text{V}$	$U_{\text{V}} / \text{V}$	$I_{\text{L,max}} / \text{A}$	$\varphi / ^\circ$	$P_{\text{V}} / \text{W}$	$P_{\text{V}} / P_{\text{HF}}$	$U_{\text{HF}} / \text{V}$	$I_{\text{L,max}} / \text{A}$	$\varphi / ^\circ$	$P_{\text{R}} / \text{W}$	$P_{\text{R}} / P_{\text{HF}}$
Erwärmung	10	193	20,2	0,147	30,8	1,26	0,126	171,5	0,147	-47,3	8,5	0,85
Erwärmung	20	286	28,0	0,225	33,4	2,6	0,13	258	0,225	-49,6	18,8	0,94
Erwärmung	50	481	44	0,39	33,4	7,0	0,14	440	0,39	-51,1	53,2	1,06
Erwärmung	70	580	48,5	0,475	36,6	9,3	0,13	525	0,475	-56	69,8	1,0
Erwärmung	100	700	58	0,58	40,0	12,9	0,13	640	0,58	-56,3	103,1	1,03
Erwärmung	150	865	64	0,737	44,6	16,8	0,11	800	0,737	-56,8	161,5	1,08
Erwärmung	200	1010	75	0,86	44,0	23,2	0,12	931	0,86	-56,8	219,3	1,09
Erwärmung	250	1130	82	0,96	45,7	27,5	0,11	1035	0,96	-57,1	270,1	1,08
Blasen	250	1000	353	0,345	9,5	60,0	0,24	932	0,345	-7,8	159,3	0,64
Entladung	250	1100	500	0,23	-10	32,9	0,13	n.d.	0,235	n.d.	n.d.	n.d.
Erwärmung	300	1270	130	1,17	65,2	31,9	0,11	n.d.	0,96	n.d.	n.d.	n.d.
Blasen	300	1400	348	0,395	12,5	67,1	0,22	n.d.	0,345	n.d.	n.d.	n.d.
Entladung	300	1410	538	0,25	-10	32,5	0,11	n.d.	0,235	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der oszilloskopischen Messungen, bestehend aus der HF-Leistung und HF-Spannung des Generators, der Amplitudenwerte für Spannung und Strom sowie deren Phasenverschiebung und der daraus berechneten Leistungen ( $P_{\text{V}}$ ,  $P_{\text{R}}$ ) und dem resultierenden Wirkungsgrad in der Verengung und im Reaktor insgesamt



## 4.4 Simulation des Feldverlaufes für die experimentellen Aufbauten

Mit Hilfe der Modellierungssoftware CST Studio Suite 2011 von der CST - Computer Simulation Technology AG konnten die experimentellen Aufbauten detailliert dreidimensional im Computer modelliert und elektromagnetische Feldverläufe durch Näherungslösungen der Maxwell'schen Gleichungen simuliert werden. Dabei mussten für die wässrigen Lösungen die Leitfähigkeit und die DK vorgegeben werden. Die Abmessungen von Glasreaktor, pneumatischer Wanne und Elektroden wurden entsprechend den experimentellen Bedingungen als geometrische Parameter in die Modellierungssoftware eingegeben.

### 4.4.1 Simulation der pneumatischen Wanne

Exemplarisch ist der Feldstärkeverlauf in der pneumatischen Wanne im Querschnitt, d.h. entlang des Weges senkrecht zu den Elektrodenflächen, in der Abbildung 4.36 für destilliertes Wasser (dest.) und vier NaCl-Lösungen mit Leitfähigkeiten 0,034 (3 mM), 0,31 (30 mM), 2,7 (0,3 M) und 7,7 S m<sup>-1</sup> (1 M) bei einer äußeren HF-Spannung von 2000 V dargestellt. Die zugehörigen Werte der DK wurden mit der Formel 2.16 berechnet.

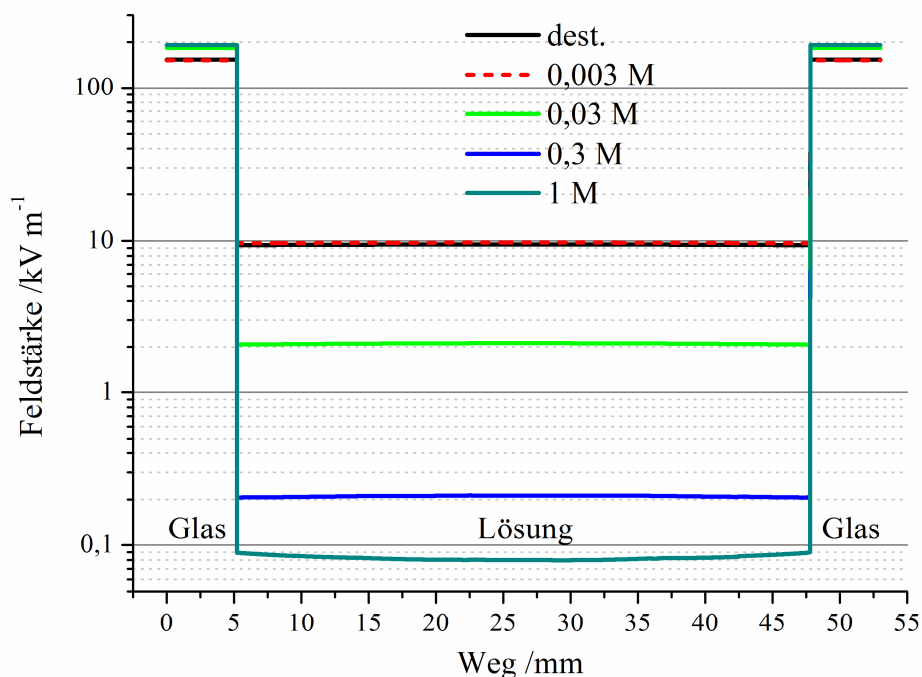


Abbildung 4.36: Simulierter Feldstärkeverlauf im Querschnitt durch die pneumatische Wanne für destilliertes Wasser und vier NaCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration bei einer äußeren HF-Spannung von 2000 V

Deutlich zu erkennen ist der Sprung in der Feldstärke beim Übergang vom Glas zur Lösung, dessen Größe mit steigender Leitfähigkeit zunimmt. Entsprechend nimmt das elektrische Potenzial innerhalb der Lösung für 1 M kaum ab. Bei geringeren Konzentrationen von 0,03 und 0,003 M fällt das Potenzial mit rund 2 bzw. 10 kV m<sup>-1</sup> ab. Destilliertes Wasser verhält sich praktisch wie die 3 mM NaCl-Lösung. Mit Hilfe der simu-

lierten Feldstärkeverläufe in der pneumatischen Wanne kann ein Vergleich mit den aus Messungen der Erwärmungsleistung bestimmten Feldstärken aus Abschnitt 4.1.1.1 vorgenommen werden. Dieser ist in der Abbildung 4.37 zu sehen.

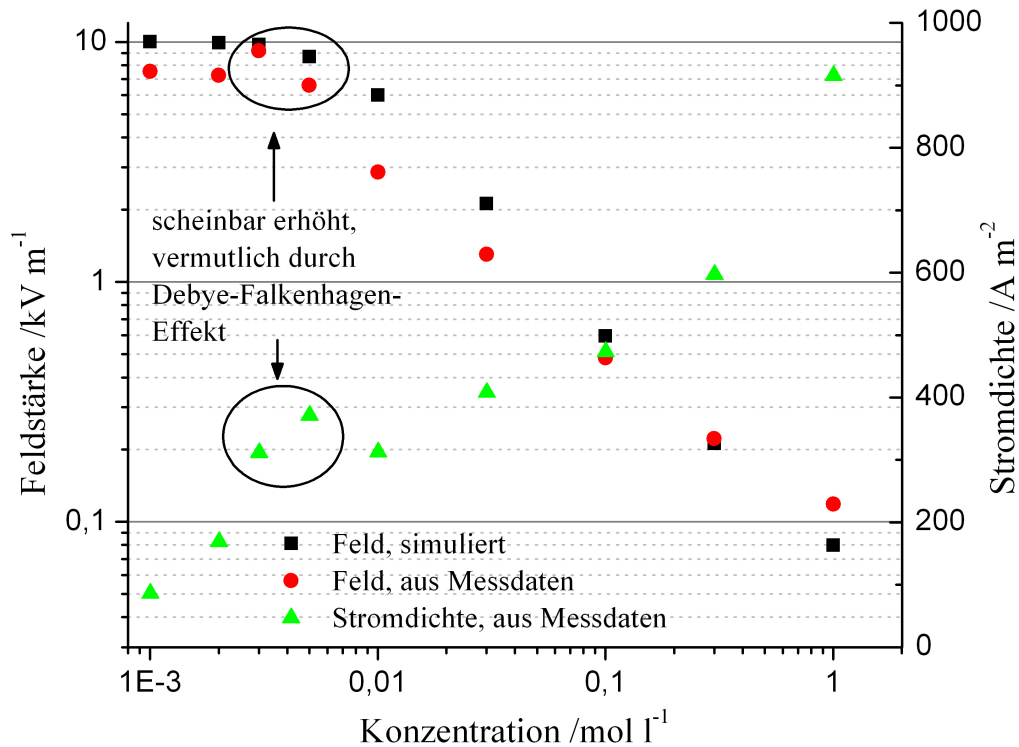


Abbildung 4.37: Vergleich zwischen simulierter (schwarz) und aus den Erwärmungsleistungen berechneter (rot) Feldstärke sowie durch Messungen ermittelte Stromdichte (grün) in der Lösung in der pneumatischen Wanne bei einer angewandten HF-Gesamtspannung von 2000 V

Die simulierten Feldstärken zeigen bis zu einer Elektrolytkonzentration von 1 M die gleiche Tendenz und Größenordnung bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit wie die aus Messwerten (mit der bei 50 Hz ermittelten Leitfähigkeit) berechneten Feldstärken. Dadurch wurde bestätigt und kann geschlussfolgert werden, dass

- die Elektrodenanordnung insgesamt wie ein mit einem Dielektrikum gefüllter Kondensator wirkt (d.h. die Füllung über eine erhöhte DK verfügt),
- die Lösung durch ohmsche Verluste erwärmt wird (das heißt, dass die Leitfähigkeit und nicht der dielektrische Verlustfaktor in erster Linie das Erwärmungsverhalten bestimmt),
- die Feldstärke in der Lösung bei konstanter HF-Spannung mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt und
- der Strom in der Lösung bei konstanter HF-Spannung mit der Leitfähigkeit zunimmt, wie durch Messungen eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Die in grün dargestellte Stromdichte aus Abbildung 4.37 folgt direkt aus den gemessenen Erwärmungsleistungen durch Kombination von Formel 2.3 und Formel 4.9:

$$j = \sigma E = \sqrt{2c_{\text{Wärme}} \rho \sigma \dot{T}} \quad \text{Formel 4.55}$$

Sie nimmt mit der Konzentration zu und ist ein Ausdruck dafür, dass die Leitfähigkeit stärker zunimmt als die Feldstärke in der Lösung abnimmt.

An dem in Abbildung 4.37 gezeigten Verhalten von aus Messdaten berechneter Feldstärke und Stromdichte ändert sich im Wesentlichen nichts, wenn man die frequenzabhängige Leitfähigkeit nach Debye und Falkenhagen  $\sigma_{DF}$  [56,57] verwendet:

$$\sigma_{DF}(\omega, c, T) = c A_{\infty}(T) \left[ 1 - \left( \frac{e^2}{6 \varepsilon_0 \varepsilon'_{r,LM} k_B T} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_{DF}^2} + r_{hyd} \right) F \sqrt{\frac{8\pi}{\varepsilon_0 \varepsilon'_{r,LM} R T}} \right], \quad \text{Formel 4.56}$$

wobei

$r_{hyd}$  den mittleren hydrodynamischen Radius der gelösten Ionen,  
 $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  
 $R$  die universelle Gaskonstante

bezeichnen. Diese Gleichung gilt für monovalente Elektrolyte und ist für verschiedene NaCl-Konzentrationen in Abbildung 4.38 dargestellt, wobei für die Relaxationszeit Formel 4.15 herangezogen wurde. Für niedrig konzentrierte Lösungen (1 – 10 mM) liegt die Relaxationsfrequenz  $f_{DF}$  (Formel 4.15) im Bereich der anregenden Frequenz  $f$ , wo die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Erwärmungsleistung vorgenommen wurden. Wenn die Theorie von Debye und Falkenhagen zutrifft, erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit im Gebiet um die DF-Relaxationsfrequenz [57], wie in der Abbildung 4.38 zu sehen ist. Allerdings ist bei niedrigen Konzentrationen die Zunahme

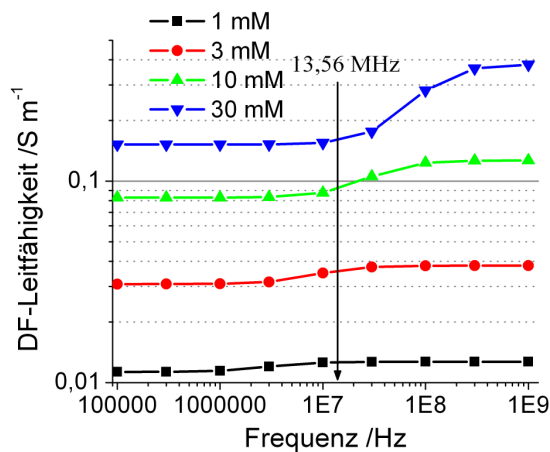


Abbildung 4.38: Leitfähigkeit nach Debye und Falkenhagen  $\sigma_{DF}$  in Abhängigkeit von der Frequenz für vier NaCl-Konzentrationen

der Leitfähigkeit für  $f > f_{DF}$  relativ gering. Für eine 3 mM NaCl-Lösung ist die spezifische Leitfähigkeit bei Frequenzen  $f$  deutlich oberhalb von  $f_{DF}$  lediglich um 23 % gegenüber dem Wert bei Frequenzen deutlich unterhalb von  $f_{DF}$  erhöht. Würde man die DF-Leitfähigkeit (Formel 4.56) bei der Berechnung von Feldstärke und Stromdichte in Abbildung 4.37 verwenden, ergäben sich wieder lokale Maxima für beide Größen um 3 mM. Tatsächlich sollten beide Größen aber monoton verlaufen, wie es die simulierten Werte für die Feldstärke zeigen. Das lokale Maximum der berechneten

Feldstärke resultiert aus dem erhöhten Wirkungsgrad der Erwärmung in diesem Konzentrationsbereich.

Für die Erklärung der Maxima der volumenbezogenen Erwärmungsleistung in Abbildung 4.5 und des Wirkungsgrades in Abbildung 4.4 erscheint es deshalb wahrscheinlich, dass der Relaxationseffekt nach Debye und Falkenhagen mit einem zusätzlichen Erwärmungsmechanismus verbunden ist, der neben der (nach Debye und Falkenhagen frequenzabhängigen) ohmschen Erwärmung durch die gelösten Ladungsträger und der dielektrischen Erwärmung durch die Wassermoleküle wirkt. Der Erwärmungsmechanismus tritt dort auf, wo sich die Leitfähigkeit in Folge des Verschwindens der bei niedrigen Frequenzen vorhandenen, entgegen der Bewegung wirkenden Kraft er-

höht. Um den zusätzlichen Erwärmungsmechanismus theoretisch beschreiben zu können, sind jedoch detailliertere Untersuchungen notwendig, als im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden.

#### 4.4.2 Simulation der Verhältnisse im Glasreaktor

Der Feldstärkeverlauf im Versuchsaufbau mit Reaktor Typ I, wie er in der Abbildung 4.39 zu sehen ist, wurde ebenfalls modelliert. Dabei richtete sich das Augenmerk vor allem auf die Feldstärke in der Lösung zwischen den Elektroden und in der Verengung. Die Feldstärke in der Lösung zwischen den Elektroden ist in der Abbildung 4.40 für vier NaCl-Konzentrationen  $c = 0,003, 0,03, 0,3$  und  $1 \text{ M}$ , denen die Leitfähigkeiten  $\sigma = 0,034, 0,31, 2,7$  und  $7,7 \text{ S m}^{-1}$  entsprechen, dargestellt.

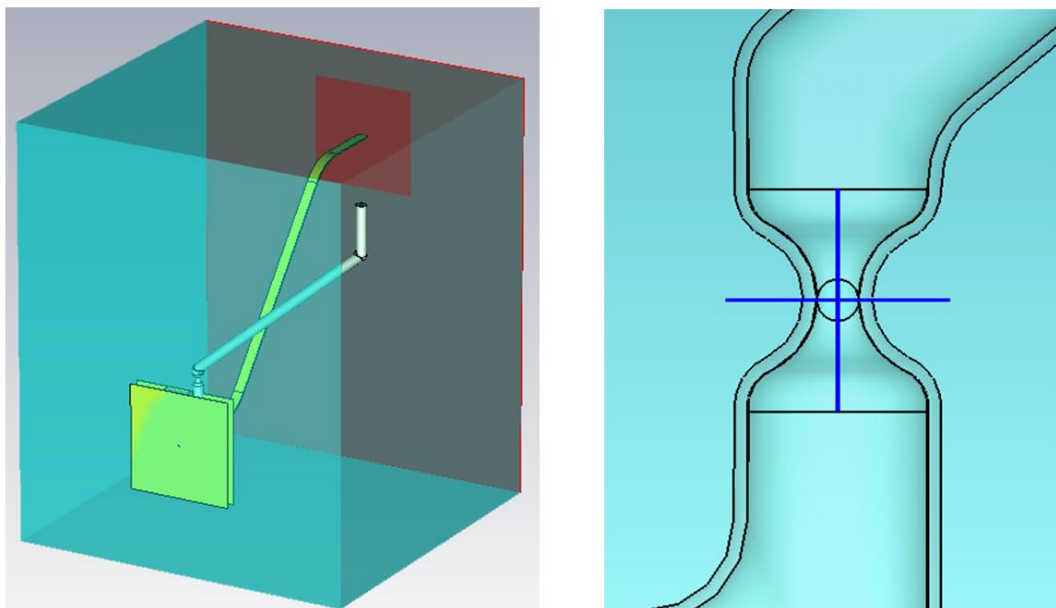


Abbildung 4.39: Darstellung des Aufbaus, der zur Durchführung der Experimente und die Simulation verwendet wurde: links ist das Gehäuse mit Elektroden und Glasreaktor zu sehen, während rechts die Verengung mit Blase und einem horizontalen und einem vertikalen Querschnitt durch sie dargestellt sind

Der Weg  $s$  beginnt bei der heißen Elektrode, durchquert die erste Glaswand ( $0 \leq s \leq 1 \text{ mm}$ ), die Lösung ( $1 < s < 14 \text{ mm}$ ), die zweite Glaswand ( $14 \leq s \leq 15 \text{ mm}$ ) und endet bei der kalten Elektrode. Der Weg geht mittig durch das Glasrohr, wo die Elektroden ohne Luftspalt am Glas anliegen. Die erhaltenen Feldstärken gelten für eine HF-Spannung von  $2000 \text{ V}$ . Wenn diese linear über den Weg  $s = 15 \text{ mm}$  abfallen würde, ergäbe sich eine konstante Feldstärke von  $133 \text{ kV m}^{-1}$ . Nach Formel 2.30 würde sich für Wände aus Quarzglas mit  $\epsilon'_r = 3,7$  eine Feldstärke von rund  $43 \text{ kV m}^{-1}$  in der Lösung ergeben, wenn es sich dabei um ein reines Dielektrikum (z.B. destilliertes Wasser) handeln würde. Für die  $3 \text{ mM}$  Lösung liefert die Simulation einen Wert von ca.  $40 \text{ kV m}^{-1}$  am Glasrand und ca.  $20 \text{ kV m}^{-1}$  in der Mitte der Lösung. Deutlich kleinere Feldstärken in der Lösung ergeben sich, wie schon für die pneumatische Wanne erläutert, für höhere Salzkonzentrationen.

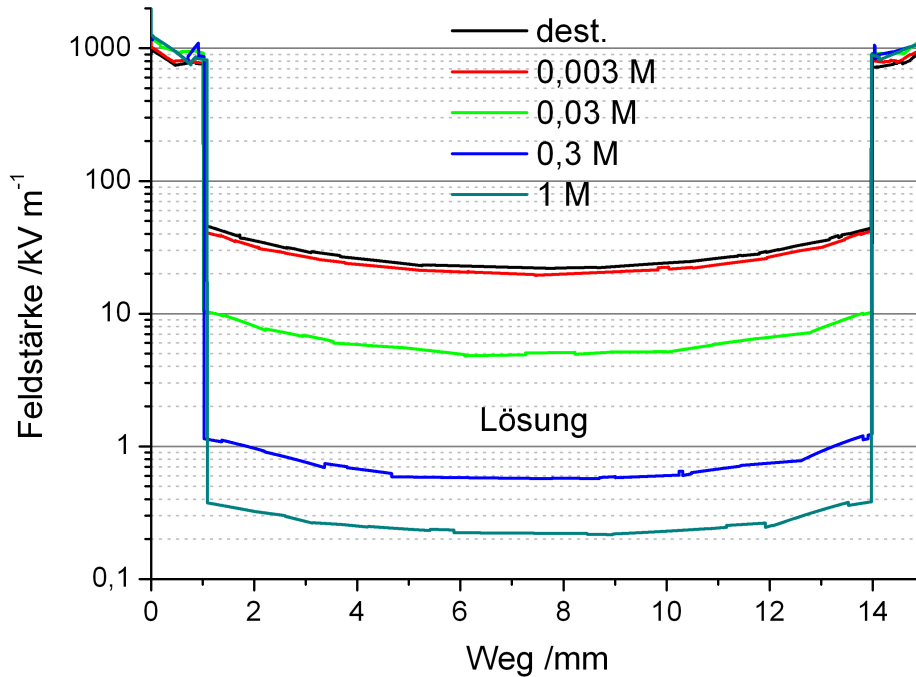


Abbildung 4.40: Abhängigkeit der Feldstärke in destilliertem Wasser und in der Lösung zwischen den Elektroden für vier NaCl-Konzentration vom Ort bei einer HF-Spannung von 2000 V

Von besonderem Interesse für die Aufklärung des Phänomens der RW-induzierten Wasserspaltung waren die Verhältnisse in der Verengung, wenn eine quasi-stationäre Wasserdampfblase den Flüssigkeitsquerschnitt auf einen dünnen Film an der Glaswand minimiert. Um diese zu simulieren, wurde in der Simulationssoftware eine Dampfblase so symmetrisch in der Verengung angeordnet, dass der Flüssigkeitsfilm an der dünnsten Stelle jeweils eine Dicke von etwa  $1\ \mu\text{m}$  hatte. Entlang der horizontalen und vertikalen Querschnitte durch die Verengung, die in Abbildung 4.39 rechts zu sehen sind, wurden Feldstärke  $E$  und Stromdichte  $j$  für die zuvor genannten Konzentrationen betrachtet. Die Feldstärke über den horizontalen Querschnitt, der genau durch den minimalen Flüssigkeitsfilm von  $1\ \mu\text{m}$  verläuft, ist in der Abbildung 4.41 dargestellt. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung abgebildet, bei der auch die Stromdichten im dünnsten Bereich des Flüssigkeitsfilms zu sehen sind. Die höchsten Stromdichten liegen bei der höchsten Leitfähigkeit vor. Sie bewegen sich im Bereich von einigen Megaampere pro Quadratmeter!

Bezüglich der Feldstärke in der Verengung kann für eine hypothetische Elektrolytfilmdicke von  $1\ \mu\text{m}$  gesagt werden, dass diese

- ein Maximum im Flüssigkeitsfilm aufweist und innerhalb der Gasblase näherungsweise um den Faktor 10 abfällt,
- den Grenzwert von  $2,6\ \text{MV m}^{-1}$  [64] für selbsterhaltende Entladungen in Wasserdampf überschreitet, wenn die Salzkonzentration etwa  $0,1\ \text{M}$  übersteigt,
- nicht ausreichend zur Initiierung von Entladungen für Lösungen mit deutlich geringerer Leitfähigkeit ist.

Für geringere Filmdicken als in dieser Simulation angenommen sollten sich zwar höhere Feldstärken ergeben, jedoch führen Feldstärken um einen Grenzwert von  $2,6\ \text{MV m}^{-1}$  bereits automatisch zur Initiierung von Entladungen, welche wiederum das elektrische

Feld kompensieren. Damit sind geringere Filmdicken zur Erklärung des Effektes nicht zwingend notwendig bzw. diese kleineren Filmdicken entstehen mit der Vergrößerung der Blase gar nicht, da vorher die Entladung bereits „gezündet“ wird. Diese Ergebnisse machen die Beobachtung einer minimal erforderlichen Leitfähigkeit (bzw. Konzentration) zur Erzeugung von Entladungen plausibel. Die für eine hypothetische Elektrolytfilmdicke von 1  $\mu\text{m}$  ermittelte minimale NaCl-Konzentration von 0,1 M (zwischen 0,03 und 0,3 M) entspricht sehr gut der unteren Grenze der NaCl-Konzentration für die Initiierung von Entladungen von 0,5 Ma.-% (entspricht etwa 0,09 M), welche bei den Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Gasbildungsrate (Abbildung 4.24) gefunden wurde. Durch die Modellierung lässt sich also eine Abschätzung für die notwendige maximale Elektrolytfilmdicke treffen, um selbsterhaltende Entladungen zu initiieren, wenn die Hypothese der Notwendigkeit des Erreichens der Durchschlagsfeldstärke in Wasserdampf zutreffend ist. Dieses Kriterium wird mit dem verwendeten Versuchsaufbau für Filmdicken im unteren Mikrometerbereich erfüllt.

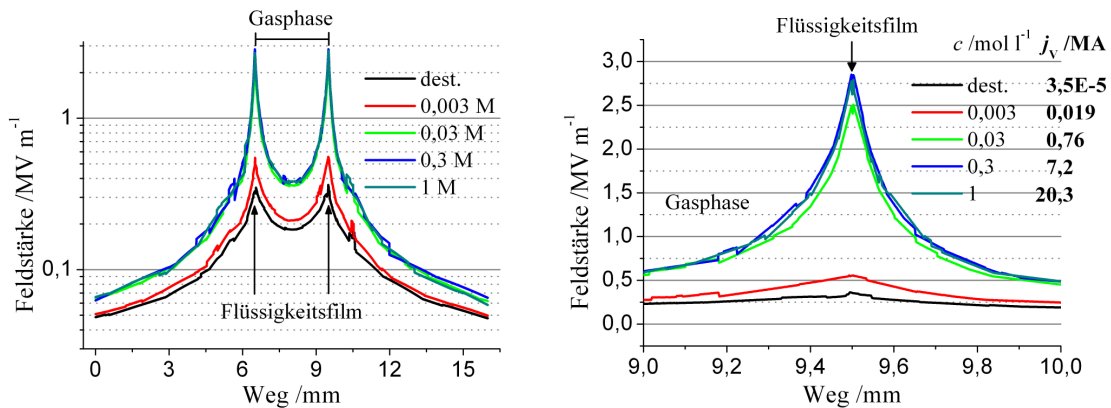


Abbildung 4.41: Feldstärke in der Verengung für vier NaCl-Konzentrationen und destilliertes Wasser entlang des horizontalen Querschnitts für eine HF-Spannung von 2000 V. Das rechte Diagramm enthält außerdem die Stromdichten  $j_v$  im Flüssigkeitsfilm.

In der Abbildung 4.42 sind die Verhältnisse entlang des vertikalen Querschnitts durch die Verengung zu sehen. Auch hier ergeben sich die höchsten Stromdichten bei den höchsten Konzentrationen, wobei die Stromdichte mit zunehmender Einengung der Flüssigkeit (vergleiche Abbildung 4.39 rechts den Weg entlang der vertikalen Geraden) zunimmt und innerhalb der Gasblase verschwindet. Dabei liegt sie im Bereich von  $\text{kA m}^{-2}$ . Die Feldstärke zeigt ein vergleichbares Verhalten mit der Ausnahme, dass sie innerhalb der Gasblase sprunghaft zunimmt und ihr Maximum mit ca.  $400 \text{ kV m}^{-1}$  im Zentrum der Wasserdampfblase erreicht. Das Maximum der Feldstärke im vertikalen Schnitt entspricht dem lokalen Minimum der Feldstärke im horizontalen Schnitt. Dieser Vergleich macht die Entstehung einer ringförmigen Entladungszone in horizontaler Ausdehnung, wie sie vielfach experimentell beobachtet wurde, plausibel.

Bei allen angegebenen Größen handelt es sich um die Beträge der vektoriellen Größen Feldstärke und Stromdichte. Die dominanten Komponenten von Feldstärke und Stromdichte zeigen jedoch stets in die Richtung von unten nach oben, d.h. in die Richtung des vertikalen Querschnitts. Die Komponenten in die anderen beiden Richtungen sind ihr gegenüber vernachlässigbar.



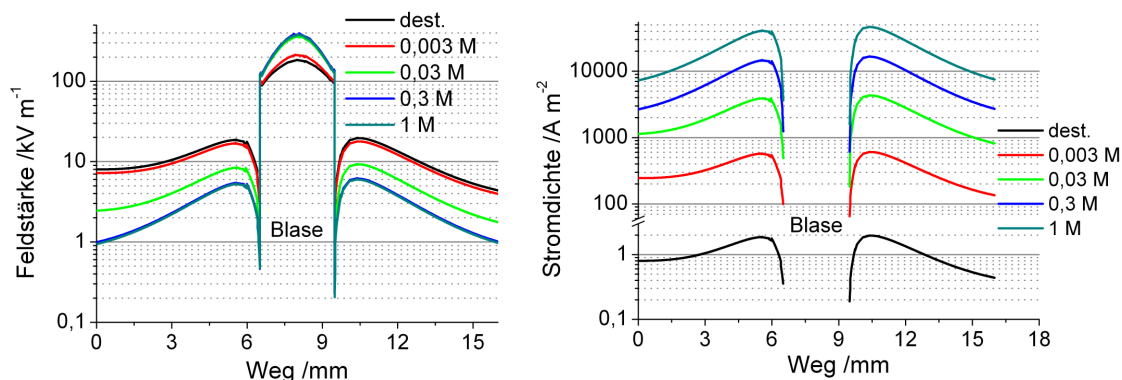


Abbildung 4.42: Feldstärke (links) und Stromdichte (rechts) entlang des vertikalen Querschnitts durch die Verengung für vier NaCl-Konzentrationen und destilliertes Wasser bei einer HF-Spannung von 2000 V

Abschließend soll zu diesen Simulationen gesagt sein, dass es sich bei ihnen um Näherungslösungen der Maxwellschen Gleichungen handelt, die der klassischen Elektrostatik entspringen. Entsprechend beruhen sie auf makroskopischen Kenngrößen, die ihre Grenzen bei der Anwendbarkeit auf mikroskopischer Ebene haben. Die bei der Simulation mit homogenen Eigenschaften definierten und scharf abgegrenzten Raumvolumina kommen bei realen Körpern, mit der Ausnahme perfekter Kristalle, nicht vor. Trotzdem haben die Simulationen plausible Ergebnisse für die wirkenden Feldstärken und Stromdichten geliefert, welche die wesentlichen experimentellen Beobachtungen wie

- das Auftreten von Entladungen nach Blasenbildung in der Verengung,
- die ringförmige Entladungserscheinung entlang der Glaswand im Bereich der engsten Stelle des Reaktors und
- die Notwendigkeit einer Mindestleitfähigkeit der Elektrolytlösung

adäquat erklären können.

## 4.5 Untersuchungen zum Abbau von Modellschadstoffen

Ein Teil der Untersuchungen der Wasserdissoziation durch hochfrequente elektromagnetische Felder widmete sich der gezielten Umwandlung von Modellschadstoffen in niedrigen Konzentrationen (bis etwa 50 ppm) in wässrigen Lösungen als relevantes Problem im Bereich der Umwelttechnologie. Da in diesem Fall die Analyse der Reaktionsprodukte schwierig war, wurden weitere Umsatzuntersuchungen mit Modellschadstoffen in höheren Konzentrationsbereichen (ca. 1000 ppm), wie sie in der Praxis meist nicht vorliegen, durchgeführt.

Standardmäßig wurden 5 Ma.-% NaCl-Lösungen mit einer definierten Konzentration des Modellschadstoffes versehen und in den Reaktor Typ III (Durchflussreaktor) eingefüllt. Die Lösung wurde langsam mit einem Volumenstrom von  $12 \text{ ml min}^{-1}$  durch den Durchflussreaktor gepumpt, damit die gesamte Lösung in Kontakt mit der Entladung kommen konnte. Nach Durchgang durch die Verengung wurde die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die RW-Behandlung wurde typischerweise bei einer HF-

Leistung von 500 W für ein bis fünf Stunden durchgeführt. Davon abweichend wurden Untersuchungen im Reaktor Typ I (Quarzglasreaktor) vorgenommen, wenn höhere Konzentrationen (ab  $1 \text{ g l}^{-1}$ ) des Modellschadstoffes zum Einsatz kamen.

Bei den Untersuchungen sollte außerdem geklärt werden, ob die Entladung primär in der Gasphase oder in der Flüssigphase wirkt. Um darüber Aussagen treffen zu können, wurden Modellschadstoffe gewählt, die überwiegend in der Gasphase (Toluol) oder in der Flüssigphase (Phenol und Phenolphthalein) vorkommen. Außerdem wurden mit Tetrahydrofuran (THF) und Perfluoroktansäure (PFOA) zwei Stoffe gewählt, von denen die erste eine flüchtige hydrophile Verbindung und die zweite ein nicht flüchtiges Tensid darstellen.

Nachfolgend werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen mit Toluol (4.5.1), mit Phenol und Phenolphthalein (4.5.2), mit THF (4.5.3) und mit PFOA (4.5.4) zusammengefasst.

### 4.5.1 Umsatzuntersuchungen mit Toluol

Mit Toluol (Abbildung 4.43) wurde ein Benzolderivat untersucht, welches aufgrund seines hohen Henry-Koeffizienten (Formel 4.57) leicht in die Gasphase übergeht. Sein Einsatz sollte die Wirkung der Entladung auf Schadstoffe in der Gasphase aufklären. Im Unterschied zum Phenolphthalein sollte Toluol in signifikanten Konzentrationen auch in der Wasserdampfphase vorhanden sein, wo eine intensivere Wirkung der Entladung auf Schadstoffmoleküle erwartet wurde als in der Flüssigphase. Mit Hilfe einer der Definitionen des Henry-Koeffizienten

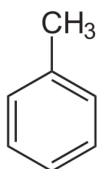


Abbildung 4.43:  
Strukturformel  
des Toluols

$$K_H(T) = \frac{n_{m,L}}{p_G(T)}, \quad \text{Formel 4.57}$$

wobei  $n_{m,L}$  die Molalität des Stoffes in der Flüssigphase (in  $\text{mol kg}^{-1}$ ) und  $p_G$  den Partialdruck (Dampfdruck) des Stoffes in der Gasphase darstellen, lässt sich die Konzentration des gelösten flüchtigen Stoffes in der Gasphase bei der Temperatur  $T$  abschätzen. Bei 298 K wird der Henry-Koeffizient von Toluol in [78] mit  $K_H(298 \text{ K}) = 0,15 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  angegeben und berechnet sich unter Verwendung der dort dargestellten Temperaturabhängigkeit zu  $K_H(373 \text{ K}) = 0,01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Demnach werden mit Formel 4.58 bei  $100^\circ \text{C}$  Toluolkonzentrationen in der Gasphase  $c_G = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \approx 4,9 \text{ Vol.-%}$  erwartet, wenn die Konzentration in der Flüssigphase  $c_L = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \approx 50 \text{ ppm}$  beträgt.

$$c_G(T) = \frac{p_G(T)}{RT} = \frac{n_{m,L}}{K_H(T)RT} = \frac{1000c_L}{(1000\rho_L - c_L M)K_H(T)RT} \approx \frac{c_L}{K_H(T)RT}, \quad \text{Formel 4.58}$$

Die Bestimmung der Toluol-Konzentration erfolgte durch GC-MS-Messungen der Gasphase über einer aus dem Reaktorsystem entnommenen, definiert in ein Vial überführten und temperierten Lösung, so dass reproduzierbare Verhältnisse vorlagen. Während der Behandlung mit RW wurden regelmäßig Flüssigproben entnommen und mehrfach  $25 \mu\text{l}$ -Gasproben in ein GC-MS injiziert, um einen einzelnen Messpunkt zu erhalten.



Abbildung 4.44 zeigt die Abnahme der Toluolkonzentration in der Flüssigphase für zwei unterschiedliche Experimente, die als natürlicher Logarithmus des Verhältnisses von aktueller Konzentration  $c(t)$  zu Ausgangskonzentration  $c(0)$  dargestellt ist. Durch die RW-Behandlung (rote Quadrate) konnte die initiale Toluol-Konzentration  $c(0) = 50$  ppm entsprechend der Formel 4.59 vermindert werden, wobei eine Reaktionskinetik 1. Ordnung angenommen wurde.

$$\ln\left(\frac{c(t)}{c(0)}\right) = -0,01 \text{ min}^{-1} t \quad \text{Formel 4.59}$$

Allerdings ist zu beachten, dass allein durch die ständige Gasproduktion in der Verengung eine Abreicherung des Toluols aus der Lösung erfolgte, da die entweichende Gasphase nach dem Henry-Gesetz stets mit Toluol angereichert wurde (Strippeffekt). Deshalb wurde ein Referenzexperiment (rote Punkte in Abbildung 4.44) durchgeführt, bei dem ein Sauerstofffluss  $\dot{V}_G = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$  (entsprach der Gasbildungsrate im vorgenannten Versuch) in die Verengung eingebracht und die HF-Leistung auf 150 W eingestellt wurde. So konnten annähernd die Bedingungen während der RW-Behandlung mit Gasbildung und Temperaturen nahe dem Siedepunkt von Wasser unter Vermeidung von Entladungsvorgängen simuliert werden. Bei diesem Experiment (schwarze Punkte in Abbildung 4.44) zeigte sich eine signifikant langsamere Abnahme der Toluolkonzentration als bei der RW-Behandlung gemessen wurde. Hier erfolgte die Abnahme der Toluolkonzentration mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von  $0,006 \text{ min}^{-1}$ , während er bei der RW-Behandlung bei  $0,01 \text{ min}^{-1}$  lag.

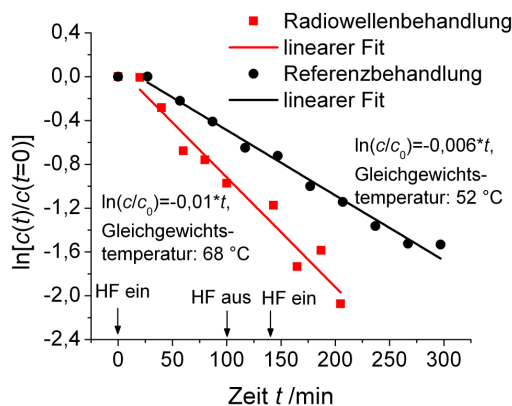


Abbildung 4.44: Vergleich der relativen Konzentration an Toluol in der Lösung für Radiowellen- und Referenzbehandlung

der Toluolkonzentration beschreiben. Dabei wird vorausgesetzt, dass keine anderen Verlustprozesse wie Abbau in der Entladung existierten.

$$c(t) = c(0) \exp\left(-\frac{\dot{V}_G t}{V_L K_H R T_G}\right) \quad \text{Formel 4.60}$$

Jedoch ist diese Betrachtung nicht exakt, wenn Gas- und Flüssigphase nicht im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Da die Gasphasentemperatur unbekannt war, wurde zuerst  $T_G = T_L$  angenommen. Die Berechnung der Henry-Koeffizienten erfolgte nach

$$K_H(T) = - \frac{\dot{V}_G t}{\ln\left(\frac{c(t)}{c(0)}\right) V_L RT}$$

Formel 4.61

und ergab  $K_H = 0,028 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  für die RW-Behandlung. Für die Referenzbehandlung folgte  $K_H = 0,047 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Diese Henry-Koeffizienten würden Gleichgewichtstemperaturen  $T_{GG} = 68$  und  $53 \text{ °C}$  entsprechen. Setzt man diese Temperaturen bei der erneuten Berechnung von  $K_H$  ein, erhält man leicht höhere Werte für die Temperatur. Durch die iterative Anwendung dieses Vorgehens sollte man sich der wahren Gleichgewichtstemperatur annähern, die die Abnahme der Toluolkonzentration beschreibt, wenn die durch die RW-Behandlung möglichen Abbauprozesse vernachlässigt werden. Eine signifikante Differenz zwischen den Gleichgewichtstemperaturen bleibt dabei jedoch bestehen und erhöht sich auf 16 K.

Für beide Experimente (mit und ohne RW-induzierter Entladung) könnte allein der Ausstrom über den Gasstrom die Abnahme an Toluol erklären, wenn unterschiedliche Gleichgewichtstemperaturen zugrunde gelegt werden. Da nicht vorausgesetzt werden kann, dass in beiden Experimenten exakt die gleichen Temperaturen in Gas- und Flüssigphase erreicht wurden und bereits eine um 16 K geringere Gleichgewichtstemperatur im Falle des Referenzexperiments die geringere Toluolabnahme erklären könnte, ergibt sich aus den Untersuchungen kein eindeutiger Nachweis eines reaktiven Toluol-Abbaus in der Entladung. Die Beobachtung der Temperatur von Gas- und Flüssigphase hätte hier genauere Aussagen zugelassen. Theoretisch sollte zumindest die Kühlleistung des Kühlers ausgereicht haben, um in beiden Experimenten die gleiche Temperatur der von Blasen durchzogenen Flüssigphase zu realisieren.

Allerdings muss ein Teilumsatz des Toluols durch die bei Entladungen vorherrschenden Bedingungen stattgefunden haben, da Reaktionsprodukte des Toluols gefunden wurden. In einer mit RW behandelten Lösung mit einer Toluol-Ausgangskonzentration von  $c(0) = 28 \text{ ppm}$  wurden Benzaldehyd und Kresol bzw. Benzylalkohol (siehe Abbildung 4.45) mittels GC-MS-Analyse gefunden und deren Konzentrationen in der Flüssigphase

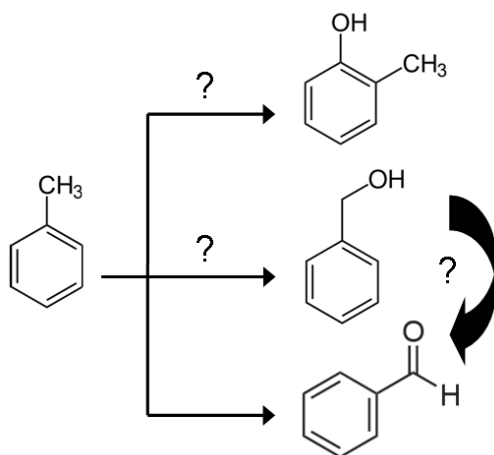


Abbildung 4.45: mögliche Reaktionsprodukte des Toluols: (o)-Kresol (oben), Benzylalkohol (mittig) und Benzaldehyd (unten)

zu etwa 0,5 ppm bestimmt. Mit der durchgeführten GC-MS-Analyse war es nicht möglich zwischen Kresol und Benzylalkohol zu unterscheiden. Es gab nur einen GC-Peak, welcher am wahrscheinlichsten als Kresol von der Bibliothek identifiziert wurde. Da Kresol jedoch in Form von drei Konstitutionisomeren vorkommt, die leicht unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen, sollte mehr als ein GC-Peak auftreten, wenn unselektiv angreifende OH-Radikale für die Kresolbildung verantwortlich sind. Kresol könnte durch Addition eines OH-Radikals am aromatischen Ring und nachfolgende Abspaltung von Wasserstoff entstehen, wodurch verschiedene Stellungen der Methylgruppe

relativ zur Hydroxyl-Gruppe möglich wären. Benzaldehyd könnte durch Abstraktion mehrerer Wasserstoffatome von der Methylgruppe und Rekombination mit einem O-Radikal oder einem OH-Radikal mit nachfolgender Umlagerung des Protons entstehen. Allerdings können Benzylalkohol und Benzaldehyd auch durch die Autooxidation von Toluol mit Sauerstoff gebildet werden, so dass hier keine eindeutige Aussage zum Bildungsweg der Produkte möglich ist. Bei den genannten Reaktionen wird die Oxidationszahl der betreffenden Kohlenstoffatome im Molekül erhöht. Diese werden damit durch Plasmaprozesse oder thermisch oxidiert.

## 4.5.2 Umsatzuntersuchungen mit Phenol und Phenolphthalein

Phenol und Phenolphthalein (siehe Abbildung 4.46) können als relativ hydrophile Modellschadstoffe betrachtet werden. Ihr Einsatz sollte die Wirkung der Entladung auf Schadstoffe in der Flüssigphase demonstrieren. Phenolphthalein bietet die Möglichkeit, pH-Wert-Änderungen oder chemische Modifizierungen durch Farbreaktionen anzuzeigen, da es bei basischem pH-Wert (8,2 bis ca. 12) rot-violett und ansonsten bei  $\text{pH} > 0$  farblos ist. Die Verwendung niedriger Konzentrationen von Phenol und Phenolphthalein lag in der Art der Analytik begründet, welche mittels UV/VIS-Spektroskopie erfolgte. Ohne Verdünnung der Proben war ein linearer Zusammenhang zwischen Absorptionsintensität und Konzentration nur in einem Bereich bis 50 ppm gegeben.

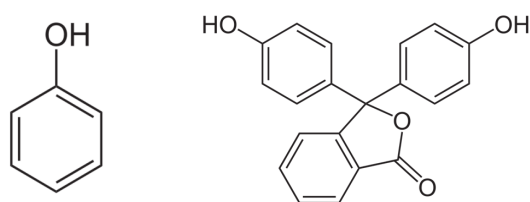


Abbildung 4.46: Strukturformeln für die Modellschadstoffe Phenol (links) und Phenolphthalein (rechts)

Ihr Einsatz sollte die Wirkung der Entladung auf Schadstoffe in der Flüssigphase demonstrieren. Phenolphthalein bietet die Möglichkeit, pH-Wert-Änderungen oder eine chemische Modifizierung durch Farbreaktionen anzuzeigen, da es bei basischem pH-Wert (8,2 bis ca. 12) rot-violett und ansonsten bei  $\text{pH} > 0$  farblos ist. Die Verwendung niedriger Konzentrationen von Phenol und Phenolphthalein lag in der Art der Analytik begründet, welche mittels UV/VIS-Spektroskopie erfolgte. Ohne Verdünnung der Proben war ein linearer Zusammenhang zwischen Absorptionsintensität und Konzentration nur in einem Bereich bis 50 ppm gegeben.

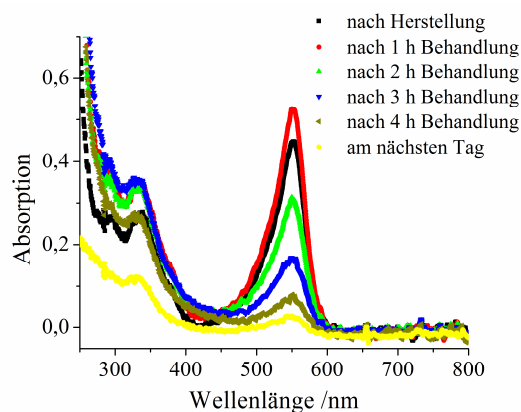


Abbildung 4.47: Absorptions-Spektrum einer Phenolphthalein-Lösung als Funktion der RW-Behandlungszeit (pH-Wert 11,5)

Während für Phenol keine signifikante Verminderung der Konzentration durch die RW-Behandlung nachgewiesen werden konnte, was durch möglicherweise gebildete, aber ebenfalls im UV-Bereich absorbierende Produkte verursacht sein könnte, war dies für Phenolphthalein möglich. So zeigt z.B. Abbildung 4.47 die Verminderung der typischen Phenolphthalein-Absorptionsbande um 552 nm in basischem Milieu (pH-Wert 11,5) durch die RW-Behandlung. Die geringe Erhöhung der Absorption nach 1 Stunde Behandlung kommt durch die

Erwärmung der Lösung bis zu einem stationären Temperaturwert von ca. 50 °C zustande. Vergleichsmessungen zeigten, dass die Absorption allein durch Erwärmung der Lösung auf dieselbe Temperatur von 50 °C zunimmt. Problematisch bei der Interpretation des Prozesses der Verminderung der Konzentration an Phenolphthalein war die Tatsa-

che, dass bei der Wasserdissoziation stets Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in geringen Konzentrationen (im Bereich von 2 ppm) entsteht. Es wird durch Radikalrekombinationsprozesse von zwei OH-Radikalen gebildet (Formel 4.45). In einem zweiten Schritt kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Phenolphthalein in der wässrigen Phase reagieren und so zu dessen Umsetzung führen. Alternativ wäre eine direkte Wechselwirkung mit in der Entladung gebildeten Verbindungen möglich. Die Reaktion mit  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei der stationär eingestellten Temperatur kann allerdings ausgeschlossen werden, da das einstündige Kochen von Phenolphthalein-Lösungen, die von einem Gasstrom aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  oder aus beiden Gasen durchspült wurden, keine Änderung der Absorption bei 552 nm zur Folge hatte. Eine pH-Wert-Änderung kann als Ursache für die Entfärbung ebenfalls ausgeschlossen werden, da dieser vor allen UV/VIS-Messungen auf 11,5 eingestellt wurde.

Phenolphthalein wird zwar zweifelsfrei durch die RW-Behandlung umgesetzt, jedoch kann dies sowohl durch Angriffe von Radikalen und Kollisionen mit Elektronen, die im direkten Zusammenhang mit Entladungen entstehen, als auch durch die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  verursacht werden. Aufgrund dieser Tatsache war es nicht möglich, den Umsatz von Phenolphthalein zweifelsfrei mit in den Entladungen erzeugten Elektronen und Radikalen zu korrelieren. Das Einbringen eines  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Quenchers wie Sulfit-Ionen hätte zu einem eindeutigen Ergebnis führen können.

Zusammenfassend kann man zu den Versuchen mit Phenolphthalein und Toluol sagen, dass beide Stoffe bei Vorliegen von niedrigen Konzentrationen in der Flüssigphase eine Umwandlung durch die Behandlung mit RW erfahren. Eine Quantifizierung der Effektivität dieser Umwandlungen war jedoch schwierig. Um genauere Aussagen diesbezüglich treffen zu können, sind weitere Experimente erforderlich. Im Folgenden wurden THF und PFOA als Modellschadstoffe in höheren Konzentrationen im Reaktor Typ I untersucht.

### 4.5.3 Umsatzuntersuchungen mit Tetrahydrofuran

Für diese Untersuchungen wurde zu den 5 Ma.-% NaCl-Lösungen Tetrahydrofuran

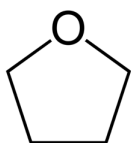


Abbildung 4.48:  
Strukturformel für  
Tetrahydrofuran

(THF, siehe Abbildung 4.48) zugegeben, so dass sich Konzentrationen von 1000 bis 6000 ppmm ergaben. THF lässt sich in praktisch jedem Verhältnis mit Wasser mischen [79] und geht relativ leicht in die Gasphase über. THF besitzt bei 25 °C einen Henry-Koeffizienten von  $K_H = 14 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [80]. Entsprechend der angegebenen Temperaturabhängigkeit beträgt  $K_H = 0,3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei 100 °C. Es sollte also, ähnlich wie Toluol, in der sich bildenden Gasphase in der Verengung vorhanden sein. Zur Bestimmung der Abhängigkeit

der Gasbildungsrate von der THF-Konzentration in der Lösung wurden 5 Ma.-% NaCl-Lösungen mit definierten THF-Mengen versetzt und die Gasbildungsraten bei 400 und 500 W HF-Leistung im selben experimentellen Aufbau (mit dem Reaktor Typ I) bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in der Abbildung 4.49 zu sehen.

Für alle Elektrolytlösungen mit den verschiedenen THF-Konzentrationen ergab sich

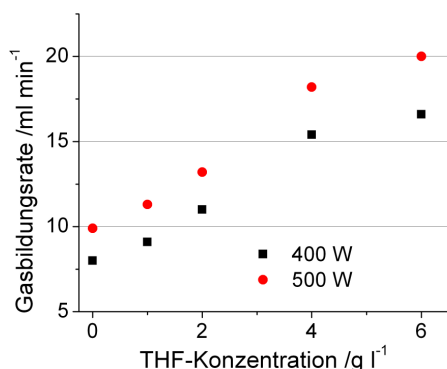


Abbildung 4.49: Abhängigkeit der Gasbildungsrate von der THF-Konzentration für zwei HF-Leistungen

eine höhere Gasbildungsrate als für die reine NaCl-Lösung. Die Gasbildung nahm kontinuierlich mit steigender THF-Konzentration zu (Abbildung 4.49). Der stärkste Anstieg in der Gasbildungsrate konnte bei der Erhöhung der THF-Konzentration von 2 auf  $4 \text{ g l}^{-1}$  verzeichnet werden. Hier nahm die Gasbildungsrate bei einer HF-Leistung von 500 W von 13 auf  $18 \text{ ml min}^{-1}$  zu. In den weiteren Konzentrationsbereichen waren die Zuwächse in der Gasbildungsrate etwas geringer.

Mit Hilfe von GC-WLD- und GC-MS-Analysen konnten zahlreiche Stoffe in der Gasphase nachgewiesen werden. Diese umfassen neben den Hauptbestandteilen  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  die Gase  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Bei einer THF-Konzentration von  $4 \text{ g l}^{-1}$  haben diese Stoffe in gleicher Reihenfolge einen ungefähren Anteil am Gasvolumen von 64 %, 24 %, 8 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, 0,3 %, 0,1 % und 0,1 %. Der Wert für  $\text{CO}_2$  wurde nach Sättigung des Elektrolyten mit  $\text{CO}_2$  ermittelt, was sich in konstanten  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Gasfänger widerspiegelte. Die Gasbildungsrate für alle mit dem verwendeten GC-WLD erfassbaren Gase ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$ ) ist in Abhängigkeit von der THF-Konzentration in der Abbildung 4.50 dargestellt.

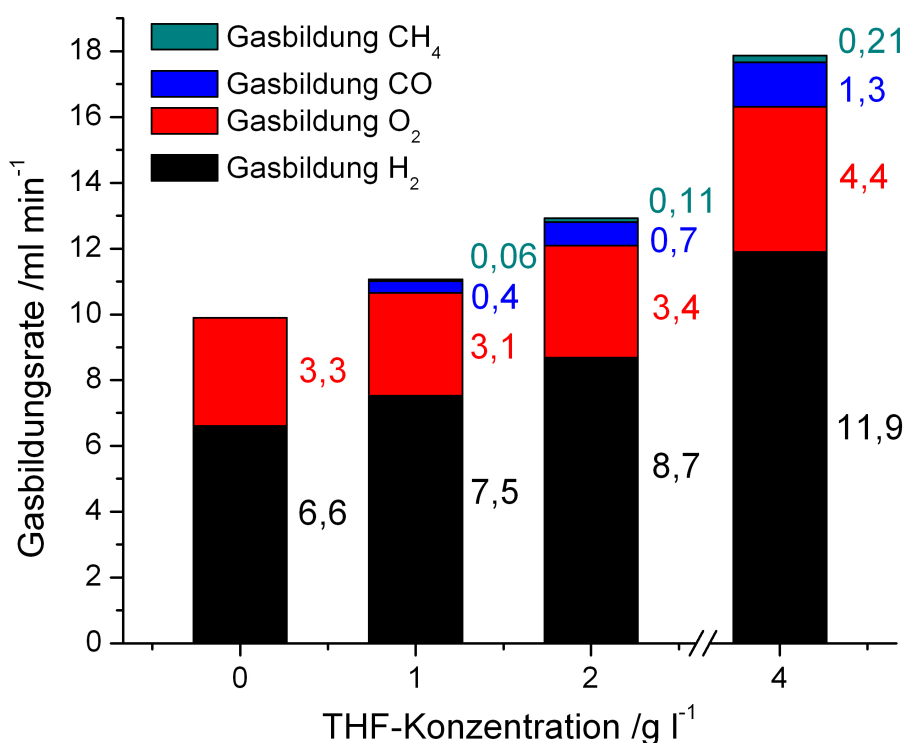
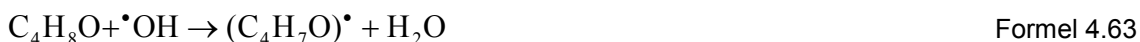


Abbildung 4.50: Abhängigkeit der Gasbildungsraten von  $\text{H}_2$  (schwarz),  $\text{O}_2$  (rot),  $\text{CO}$  (blau) und  $\text{CH}_4$  (türkis) von der THF-Konzentration in einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung bei 500 W HF-Leistung

Dabei wird ersichtlich, dass die Gasbildungsrate von  $\text{H}_2$  stets mit steigender THF-Konzentration zunahm, während jene von  $\text{O}_2$  bis  $2 \text{ g l}^{-1}$  nahezu unverändert blieb und

erst bei höheren THF-Konzentrationen größer wurde. Das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis stieg kontinuierlich mit der THF-Konzentration an und lag für  $4 \text{ g l}^{-1}$  (entspricht  $c_L = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) THF bei 2,7. Diese THF-Konzentration in der Flüssigphase entspricht einer Gasphasenkonzentration von  $c_G = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \approx 18 \text{ Vol.-%}$  bei  $100^\circ\text{C}$ , wenn Formel 4.58 mit  $K_H = 0,3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [80] angewandt wird. Da THF damit einen signifikanten Anteil der Gasphase (18 Vol.-%) ausmacht, sollte es die primäre Wasserdissoziation im Vergleich zum Fall einer reinen Wasserdampfphase zurückdrängen. Gleichzeitig kann THF durch Entladungen angegriffen werden, indem Bindungsbrüche durch energiereiche Elektronen stimuliert werden.

Des Weiteren kann THF mit den durch die Dissoziation von Wasser gebildeten Radikalen reagieren und Reaktionen entsprechend den Formeln 4.62 und 4.63 eingehen. Die Radikalreaktionen mit THF (H-Quelle) sollten aufgrund des hohen stöchiometrischen H-Anteils deutlich mehr  $\text{H}_2$  bilden können als  $\text{O}_2$  und so die stetige Zunahme der  $\text{H}_2$ -Bildungsrate mit steigender THF-Konzentration erklären.



Die Interpretation der gefundenen Sauerstoffbildung ist schwierig und soll hier nicht diskutiert werden. Die gefundenen Produkte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) deuten eher auf eine thermische Zersetzung als auf eine Oxidation von THF hin. Dies würde auf eine effektive Temperatur  $\vartheta > 500^\circ\text{C}$  (bei einer Verweilzeit von ca. 0,2 s) in der Gasblase hindeuten.

Im Fall einer Lösung mit  $4 \text{ g l}^{-1}$  THF sollten im Gleichgewicht bei  $100^\circ\text{C}$  18 Vol.-% THF in der mit Wasserdampf gesättigten Gasphase vorliegen. Da 1 Mol THF im Fall von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CH}_4$  vier Mole kohlenstoffhaltige gasförmige Produkte liefert, entsprechen 18 Vol.-% THF bis zu 72 Vol.-% kohlenstoffhaltige Produkte in Form von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CH}_4$ , wenn man die Volumenzunahme nicht berücksichtigt.  $\text{CO}_2$  würde in signifikantem Umfang in Wasser gelöst und kann erst nach Teilsättigung der Lösung nachgewiesen werden. Ist die Lösung mit den genannten Produkten gesättigt, sollte ihr Anteil an der Gasphase nur geringfügig von der Temperatur abhängen. Da aus 18 % THF in der Gasphase bei  $100^\circ\text{C}$  rund 72 % kohlenstoffhaltige Produkte entstehen könnten, jedoch nur 12 % bei  $25^\circ\text{C}$  gefunden wurden, folgt aus dieser stark vereinfachenden Betrachtung ein THF-Umsatz von etwa 17 %.

Aus den behandelten THF-NaCl-Lösungen wurden die organischen Substanzen extrahiert und nach Derivatisierung mit zwei unterschiedlichen GC-MS-Geräten untersucht. Dabei wurden außer THF und dem Extraktionsmittel keine weiteren organischen Substanzen gefunden. Durch die Entladung scheinen sich aus THF nur gasförmige Produkte gebildet zu haben. Der THF-Umsatz in der Flüssigphase wurde nicht analysiert.

In [81] wurden THF-Sauerstoff-Gemische kurzzeitig ( $< 1 \text{ s}$ ) gezündet und anschließend verdünnt, um die unvollständige Reaktion der Edukte zu untersuchen. Dabei wurden ebenfalls die hier beschriebenen Reaktionsprodukte gefunden. Dort wurden hohe Umsetzungsgrade von THF erreicht, obwohl keine vollständige Oxidation stattfand. Da in dem in dieser Arbeit untersuchten Prozess nur kurzzeitig Bedingungen vorherrschen, die zu Reaktionen der Edukte führen können, erscheint die Bildung der gefundenen

Produkte plausibel. Eine vollständige Oxidation ist aufgrund der kurzen Verweilzeiten des Gases in der aktiven Zone wahrscheinlich nicht möglich.

#### 4.5.4 Umsatzuntersuchungen mit Perfluoroktansäure

Um eine Aussage bezüglich des Potenzials der RW-induzierten Wasserdissoziation auf den Abbau persistenter organischer Verbindungen machen zu können, wurden weitere

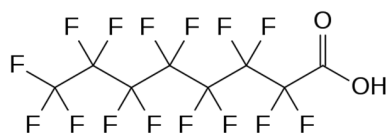


Abbildung 4.51: Strukturformel der Perfluoroktansäure

Experimente mit einer aktuell stark beachteten Schadstoffklasse, den perfluorierten Tensiden (PFS), durchgeführt. Als relevante Modellsubstanz wurde Perfluoroktansäure (PFOA, siehe Abbildung 4.51) zur Untersuchung des Umsatzvermögens der Entladung ausgewählt. Es findet vor allem Anwendung als Hilfsmittel in der industriellen Produktion von fluo-

rierten Polymeren (Teflon). In seinen chemischen und toxikologischen Eigenschaften wird PFOA als sehr persistent und bioakkumulativ mit Verdacht auf krebserregende Wirkungen beschrieben. Dass die prinzipielle Möglichkeit für einen Abbau von perfluorierten Verbindungen mittels nicht-thermischer Plasmen gegeben ist, wurde in [82] bestätigt, wo Gleichstromentladungen für diesen Zweck verwendet wurden.

Da bei einem möglichen Umsatz von PFOA mit Fluorid-Ionen in der Lösung zu rechnen war, sollten diese zum Umsatznachweis mittels Ionenchromatographie (IC) quantifiziert werden. Da hohe Konzentrationen an Salzanionen (z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) hinderlich für eine IC-Bestimmung von anderen Anionen (wie  $\text{F}^-$ ), die in niedriger Konzentration vorliegen, sind, wurde für diese Untersuchungen NaOH mit einer Konzentration von 0,5 Ma.-% als Elektrolyt ausgewählt. Als Eluierungsmittel für die IC wurde eine KOH-Lösung verwendet. In der 0,5 Ma.-% NaOH-Lösung wurde eine PFOA-Konzentration von  $1 \text{ g l}^{-1}$  eingestellt. Diese Lösung wurde für etwa drei Stunden bei 500 W HF-Leistung im Reaktor Typ I (ohne Durchmischung) den Entladungen ausgesetzt. Dabei wurden einzelne Gasproben dem Produktgas entnommen und mit zwei unterschiedlichen GC-MS-Geräten untersucht, die mit einer Dünn- bzw. einer Dickfilmsäule ausgestattet waren.

Die Konzentration von NaOH als Elektrolyt in der Lösung war relativ niedrig gewählt, um die das Glas in der Verengung zerstörenden Effekte durch Entladungsprozesse zu minimieren. Dies war aber gleichzeitig nachteilig für die Entladungsintensität und die Gasbildungsrate, die lediglich bei etwa  $2 \text{ ml min}^{-1}$  lag, so dass man die Untersuchungsbedingungen in Bezug auf den Umsatz von PFOA als suboptimal bezeichnen muss. Das gebildete Gas bestand zu 69 % aus  $\text{H}_2$ , zu 29,7 % aus  $\text{O}_2$ , zu 1 % aus  $\text{CO}$ , zu 0,1 % aus  $\text{CH}_4$  und zu etwa 0,2 % aus fluorierten Kohlenwasserstoffen. Betrachtet man das Verhältnis von 600 ml Gesamtreaktorvolumen zu ca. 1,4 ml Volumen der PFOA-NaOH-Lösung, welche den Entladungen in der Verengung ausgesetzt ist, so kann man davon ausgehen, dass ohne Umwälzung der Wasserphase die Umsetzungsreaktionen aufgrund der begrenzten Durchmischung Stofftransport-limitiert waren.

Die IC-Analyse der so behandelten Lösung ergab eine Konzentration von  $40 \text{ mg l}^{-1} \text{ F}^-$ . Da Fluor einen Anteil von 68,8 % an der Molmasse von PFOA besitzt, entsprechen

40 mg l<sup>-1</sup> F<sup>-</sup> einer Freisetzung und Mineralisierung von rund 6 % der gebundenen Fluor-  
atome.

Die Analyse der aufbereiteten Extrakte der Ausgangs- und der mit RW behandelten Lö-  
sungen führte lediglich zum Nachweis des durch die Derivatisierung aus PFOA entstan-  
denen PFOA-Methylesters. Es konnte abgeleitet werden, dass die Konzentration von  
PFOA in der behandelten Lösung um etwa 40 % niedriger war als in der Ausgangslö-  
sung. Die Diskrepanz zwischen einem PFOA-Umsatz von 40 % und einer 6 %-igen  
Fluoridausbeute deutet auf die Bildung von fluorhaltigen Produkten hin.

Die **Gasanalyse mit der Dickfilmsäule** (siehe Abbildung 4.52) mit dem Temperatur-  
programm I (vgl. Abschnitt 3.4 Seite 27) zeigte die homologe Reihe der 1H-  
Perfluoralkane CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>l</sub>-H mit *l* = 0, 1, ..., 6. Die Identifizierung als 1H<sub>1</sub>-Isomere ist  
durch die Spektrenbibliothek gesichert. Das Signal mit *m z*<sup>-1</sup> = 69 steht für eine CF<sub>3</sub>-  
Gruppe als Fragment dieser Verbindungen und wurde aus diesem Grund im Chroma-  
togramm hervorgehoben.

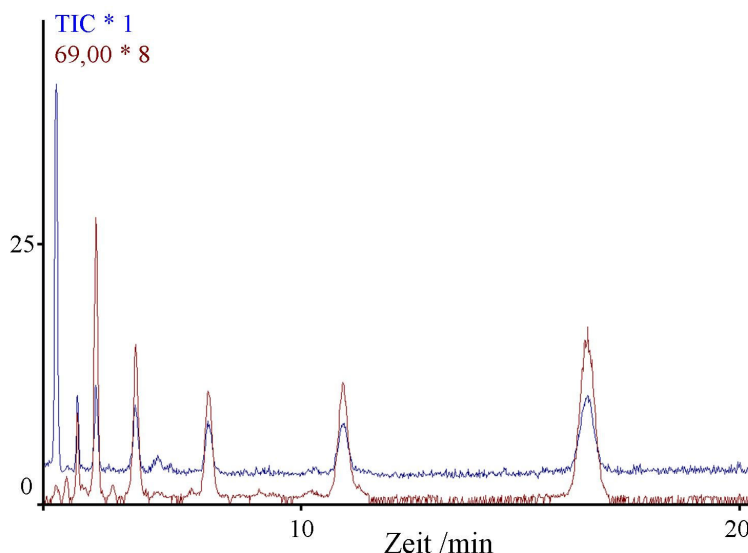


Abbildung 4.52: Chromatogramm einer Probe aus dem Produktgas, wobei die blaue Kurve (TIC) alle Substanzen enthält und die rötliche Kurve nur Substanzen, die Signale mit *m z*<sup>-1</sup> = 69 (<sup>12</sup>CF<sub>3</sub>-Fragmente) aufweisen, beinhaltet

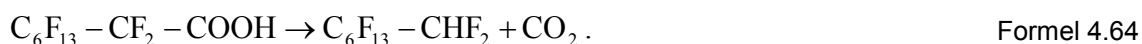
Die Peakflächen der C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Verbindungen standen in dem Verhältnis: 0,015 : 0,21 : 0,36 : 0,27 : 0,34 : 0,42 : 1. Die Produkte mit mittlerer Kettenlänge (C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>) befanden sich somit im gleichen Konzentrationsbereich, während die Bildung der C<sub>7</sub>-Kette bevorzugt und die der C<sub>1</sub>-Kette benachteiligt waren. In einem weiteren Experiment standen die Peakflächen in dem Verhältnis 0,07 : 0,46 : 0,59 : 1,02 : 0,62 : 0,82 : 1, so dass hier prinzipiell die gleichen Aussagen getroffen werden können, wobei die Bildung der C<sub>7</sub>-Kette hier nicht als bevorzugt bezeichnet werden kann. Durch eine externe Kalibrierung mit Perfluorhexan (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) konnte der Volumenanteil aller 1H<sub>1</sub>-Perfluoralkane zu etwa 0,2 Vol.-% bestimmt werden. Die Analyse der Gasphase über der PFOA-Phase des Vorratsgefäßes zeigte keines der Produkte. Es handelt sich also nicht um Verunreinigungen der Ausgangssubstanz. Des Weiteren wurde ein Blindexperiment durchgeführt, bei dem eine vergleichbar konzentrierte NaOH-PFOA-Lösung für eine Stunde gekocht wurde. Anschließend konnte kein Fluorid mittels IC nachgewiesen werden. Die GC-



MS-Analysen der derivatisierten Extrakte von gekochter Probe und ungekochter Ausgangslösung zeigten annähernd gleiche Konzentrationen an PFOA, so dass das alleinige Kochen der basischen Lösung keine Umsetzung von PFOA bewirkt. Die Gasphase über der gekochten Lösung wurde auf CO- und CO<sub>2</sub>-Anteile untersucht. Dabei konnte keine erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration gefunden werden. CO war nicht detektierbar. Dies bestätigt die Aussage, dass das reine Kochen der basischen NaOH-PFOA-Lösung zu keinerlei Umsatz des PFOA führt. Daher ist eindeutig nachgewiesen worden, dass die in Flüssig- und Gasphase gefundenen Produkte Fluorid und 1H<sub>1</sub>-Perfluoralkane durch die Behandlung der PFOA-Ausgangslösung mit RW gebildet worden sind. Die Übereinstimmung der Massenspektren der Einzelverbindungen mit den Katalogspektren (Fragmentierungsmustern) war so hoch, dass sogar die Endstellung des H-Atoms belegt werden konnte. Die Bildung von Perfluoralkanen (C<sub>l</sub>F<sub>2l+2</sub>), H<sub>2</sub>-Verbindungen (C<sub>l</sub>F<sub>2l</sub>/H<sub>2</sub>) und ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffen (FKW) konnte in diesem Chromatogramm (Abbildung 4.52) ausgeschlossen werden.

Das Chromatogramm für die **Gasanalyse auf der Dünnschichtsäule**, die ebenfalls mit Temperaturprogramm I durchgeführt wurde, war deutlich komplexer als das für die Dickfilmsäule. Nach dem Luftpeak eluierte der Hauptpeak (80 % aller Peakflächen), welcher alle Stoffe, die mit der Dickfilmsäule getrennt wurden, kaum aufgetrennt enthielt. Das mittlere Massenspektrum des Hauptpeaks bestätigt dies. Nach diesem folgen mindestens 18 weitere Peaks mit dem für FKW charakteristischen Masse-zu-Ladungssignal  $m/z = 69$ , welches einem CF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion entspricht. Die GC-MS-Software lieferte leider keine eindeutigen Zuweisungen für die Spektren, jedoch konnte aufgrund des für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen charakteristischen Signals mit  $m/z = 83$  auf eine homologe Reihe der H<sub>2</sub>-Perfluoralkane (C<sub>l</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2l</sub>) geschlossen werden. In Spuren scheinen auch H<sub>3</sub>-Perfluoralkane und H<sub>2</sub>-Perfluoralkane mit zwei H-Atomen an einem C-Atom vorhanden zu sein. Allerdings fehlen für den eindeutigen Nachweis der zuletzt genannten Stoffgruppen Vergleichsspektren solcher Verbindungen in der GC-MS-Bibliothek.

Die gefundenen Reaktionsprodukte wurden reduktiv gebildet und unterstützen die These, dass das mit Entladungen gebildete Plasma Reduktions- und Oxidationspotenzial bereitstellt. Die gefundenen Produkte deuten auf Radikalreaktionen hin, was auch der vorherrschende Reaktionsmechanismus bei einer thermischen Spaltung (Pyrolyse) wäre. Da nach Derivatisierung keine weiteren fluorierten Säuren außer PFOA in den wässrigen Proben gefunden wurden, muss der erste Reaktionsschritt die Bildung von 1H<sub>1</sub>-Perfluorheptan (C<sub>7</sub>HF<sub>15</sub>) durch eine einfache Decarboxylierung in der Flüssigphase sein. Die Detektion von 1H-Perfluorheptan als Hauptprodukt unterstützt diese Vermutung. Dabei werden CO<sub>2</sub> abgespalten und das 1H-Perfluoralkan mit der dabei längst möglichen Kette (1H-Perfluorheptan) gebildet:



Geht man davon aus, dass die Decarboxylierung nicht durch die konzertierte Reaktion, sondern radikalisch verläuft, gemäß

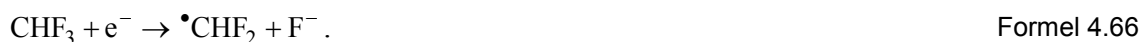


könnte das entstehende Perfluoralkyl-Radikal abgesättigt werden oder weiter fragmentieren. In einem Vergleichsexperiment, bei dem NaCl anstelle von NaOH als Elektrolyt

verwendet wurde, konnten mehrere 1000 ppmv CO<sub>2</sub> im Produktgas nachgewiesen werden, so dass der (primäre) Schritt der Decarboxylierung experimentell bestätigt ist.

Es bleibt die Frage bestehen, wie es zur Abspaltung von Fluoratomen von perfluorierten Alkanmolekülen kommt. Es können mehrere Hypothesen für die Fluoridbildung aufgestellt werden, die hier aufgrund ihres spekulativen Charakters nur kurz genannt werden.

Da die Gasanalyse deutlich niedrigere Konzentrationen an Trifluormethan (CHF<sub>3</sub>) als an den anderen 1H<sub>1</sub>-Perfluoralkanen nachgewiesen hat, wird es als wahrscheinlich angesehen, dass Trifluormethan weitere Reaktionen durchläuft, bei denen Fluorid-Ionen freigesetzt werden könnten. Durch Elektroneneinfang am Fluoratom könnte die C-F-Bindung geschwächt werden, so dass das für die Bindung verantwortliche gemeinsame Elektronenpaar auseinanderbricht und sich ein neues Elektronenpaar um das so entstehende Fluorid-Ion ausbildet, während ein (F<sub>1</sub>- oder F<sub>2</sub>-) Methylradikal zurückbleibt:



Eine weitere Hypothese basiert auf der basisch katalysierten Hydrolyse von Trifluormethan in der wässrigen Phase. Diese Reaktion würde analog der Hydrolyse von Chloroform zunächst auch zur Bildung von Difluorcarbenen führen:



In der Folge würde das Difluorcarbenradikal zu CO und Fluorid-Ionen nach Formel 4.68 reagieren.



Die basisch katalysierte Hydrolyse von Trifluormethan bei Normaldruck und Umgebungstemperatur wird als extrem langsame Reaktion beschrieben [83]. So wurde durch Hydrolyse in überkritischem Wasser ( $T = 673 \text{ K}$ ,  $p = 300 \text{ bar}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ) nur ein CHF<sub>3</sub>-Umsatz von 20 % erreicht [84]. Jedoch sind die vorgeschlagenen Reaktionswege Spekulationen, so dass der Mechanismus der Fluoridabspaltung vorerst ungelöst bleibt.

In einer Studie zum Abbau von PFOA in wässrigen Lösungen ( $\text{pH} \approx 7$ ,  $\sigma \approx 3 \text{ mS m}^{-1}$ ) durch Hochspannungsentladungen in durch die Lösung eingeleiteten Gasblasen bei Umgebungsbedingungen wurde ein Fluoridumsatz von bis zu 55 % ermittelt [82]. Hier postuliert man einen Initialangriff am dissoziierten PFOA-Molekül durch ein positives Ion an der Gas-Flüssigphasengrenze, der durch Ladungstransfer und nachfolgender Abspaltung von CO<sub>2</sub> zur Bildung eines Perfluorheptyl-Radikals führt. Das Perfluorheptyl-Radikal reagiert dann über mehrere Schritte unter Abspaltung von 2 Fluorid-Ionen weiter zur Perfluorheptansäure, welche dann wiederum durch den ionischen Angriff decarboxyliert. Da bei dieser Studie außer der Fluorid-Analytik durch IC keine weitergehende Analyse der Gas- und Flüssigproben auf Zwischenprodukte erfolgte, wird der postulierte Reaktionsmechanismus im Gegensatz zu dem hier vorgestellten Mechanismus nicht durch den Nachweis diverser Zwischenprodukte unterstützt.

Die gefundenen Reaktionsprodukte zeigen, dass das bei Entladungen entstehende Plasma langkettige perfluorierte Alkansäuren in kurzkettige 1H<sub>1</sub>- und H<sub>2</sub>-Perfluoralkane umwandeln kann. Dabei kommt es zur Freisetzung von Fluorid-Ionen in der Lösung.

Das nicht-flüchtige Tensid PFOA kann durch die RW-Behandlung in der wässrigen Phase abgereichert werden und diese durch Strippen leicht von den fluorierten Produkten befreit werden. Allerdings liegt der spezifische Energieeinsatz für einen Teilumsatz von PFOA mit dem verwendeten Versuchsaufbau so hoch, dass die Methode nach gegenwärtigem Erkenntnisstand für eine Wasserbehandlung nicht geeignet erscheint.



## 5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Charakterisierung und mechanistische Erklärung der Dissoziation von Wasser unter Nutzung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern waren die Hauptanliegen dieser Arbeit. Daneben sollten auch potenzielle Anwendungsmöglichkeiten dieses Phänomens untersucht werden.

- **Charakterisierung:**

Bei der Realisierung der Dissoziation von Wasser unter Nutzung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern kamen Reaktoren aus Quarz- oder Duranglas zum Einsatz, die an einer Stelle über eine Verminderung des Querschnitts (Verengung) verfügten. Als Elektrolyte konnten organische und anorganische Salze, Säuren und Basen verwendet werden. Die Mindestkonzentration zur Erzeugung von Entladungen richtete sich nach der **Leitfähigkeit der Lösung**, die etwa den Wert  $\sigma \approx 0,9 \text{ S m}^{-1}$  erreichen musste.

Der Prozess der Dissoziation von Wasser unter Nutzung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern konnte in drei Phasen eingeteilt werden:

- selektive Erwärmung der Lösung in der Verengung (Erwärmungsphase),
- Bildung von Wasserdampfblasen im selektiv erwärmten Bereich (Blasenbildung) und
- Initiierung von Entladungen, die mit der Emission von Licht und der Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff einhergingen (Entladung und Gasbildung).

Die Kennzeichen der einzelnen Phasen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- **Erwärmungsphase:**

Die Erwärmung der Elektrolytlösung geschah aufgrund der hohen Stromdichte in der Verengung und führte schließlich zur Wasserverdampfung und Blasenbildung. Rund 10 % der gesamten HF-Leistung wurden als Erwärmungsleistung in einer 5 Ma.-% NaCl-Lösung im Verengungsvolumen von etwa 1,4 ml absorbiert.

Bei den Untersuchungen zur konzentrationsabhängigen Erwärmungsleistung bei konstanter externer HF-Spannung wurde ein Maximum im Konzentrationsbereich von  $c \approx 3 \text{ mM}$  gefunden, welches mit klassischen ohmschen und dielektrischen Erwärmungsmechanismen nicht erklärt werden kann. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigten in diesem Bereich ein Maximum des Phasenwinkels zwischen Stromstärke und Spannung und damit eine Zunahme der Nichtidealität der als Dielektrikum wirkenden Elektrolytlösung. Dieser zusätzliche Relaxationsmechanismus kann durch den in der physikalischen Chemie bekannten Debye-Falkenhagen-Effekt erklärt werden.

Die mit einem Oszilloskop gemessene Potenzialdifferenz entlang der Verengung zeigte zusammen mit dem gemessenen Strom in der Lösung ebenfalls eine Leistungseinbringung in der Verengung in Höhe von etwa 10 % der HF-Leistung in

Übereinstimmung mit der durch faseroptische Sensoren gemessenen Erwärmungsleistung.

- Blasenbildung:

Sobald lokal in der Verengung die Siedetemperatur der Lösung erreicht wurde, kam es zur periodischen Bildung von Wasserdampfblasen mit einer mittleren Lebensdauer im Bereich von 30 ms. Nachdem die Siedetemperatur im gesamten Verengungsvolumen erreicht wurde, etablierte sich eine Blase, die für viele Sekunden bzw. mehrere Minuten stabil sein konnte und in der Entladungen initiiert wurden.

- Entladung und Gasbildung:

1. Temperaturen

Die Maximaltemperaturen in der Entladungszone in der Verengung konnten auf einen Wert von  $\vartheta \geq 250\text{ °C}$  eingegrenzt werden, der durch Messungen mit faseroptischen Sensoren und mit einer IR-Kamera unabhängig voneinander bestimmt wurde. Dabei zeigten die Messungen auch, dass die Temperaturen außerhalb der Entladungszone in der Gas- und Flüssigphase nicht höher als  $100\text{ °C}$  waren.

2. Elektrolytabhängigkeit

Von den getesteten Elektrolyten konnte lediglich mit Nitraten keine Entladung realisiert werden. Alle anderen Elektrolyte ließen sich in zwei Klassen aufteilen: **stabile** und **reaktive Elektrolyte**. Die stabilen Elektrolyte ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,) zeichneten sich durch ein molares  **$\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis von 2,0** im gebildeten Gas und vergleichbare Gasbildungsraten bei derselben Leitfähigkeit aus. Die Ionen dieser Elektrolyte werden nicht durch die plasmachemischen Reaktionen umgewandelt. Dem gegenüber standen die reaktiven Elektrolyte ( $\text{HCl}$ , das bei  $100\text{ °C}$  gasförmig ist, sowie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ , die sich bis etwa  $400\text{ °C}$  thermisch zersetzen), die ein molares  **$\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis  $\neq 2,0$**  im gebildeten Gas und deutlich abweichende Gasbildungsraten gegenüber den stabilen Elektrolyten bei derselben Leitfähigkeit zeigten. Die reaktiven Elektrolyte wurden entweder durch thermische oder durch Elektronenstoß-induzierte Prozesse verändert, konnten als zusätzliche Quellen für Wasserstoff oder Sauerstoff wirken und somit die Radikalchemie in der Gasphase beeinflussen. Die Einflussnahme auf Radikalreaktionen durch Salze wird primär auf ihre thermische Zersetzung mit Bildung von gasförmigen Produkten zurückgeführt. Diese Gase gehen Reaktionen mit Radikalen ein und verändern so zusätzlich das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis. Sekundär könnten auch Aerosoltröpfchen Elektrolytteilchen in die Gasphase transportieren, die die Radikalchemie beeinflussen. Nicht auszuschließen sind auch Wechselwirkungen von energiereichen Elektronen mit den Elektrolytionen durch Eindringen dieser Elektronen in die wässrige Phase oder zumindest den Grenzfilm zum Gasraum.

Mit den Basen  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  konnten ebenfalls Entladungen initiiert werden. Entladungen in Lösungen mit hohem pH-Wert ( $\geq 13$ ) korrodierten die Glasinnenwand im Verengungsbereich und waren mit der Emission weißen Lichts korreliert. Das in Zusammenhang mit den besonderen Entladungen bei hohen pH-Werten emittierte Licht könnte thermischen Ursprungs sein und vom durch thermalisierte Elektronen erhitzten Glas stammen. Dabei wurde nur sehr wenig Gas gebildet, des-

sen Zusammensetzung nicht detailliert untersucht wurde. Jedoch scheint es ebenfalls fast ausschließlich aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu bestehen.

Prinzipiell ergibt sich durch den Einsatz instabiler Elektrolyte die Möglichkeit, das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis in Richtung  $\text{H}_2$  zu verschieben (siehe  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Allerdings handelt es sich um stöchiometrische Umsätze der Elektrolyte, was die wirtschaftliche Effizienz dieses Ansatzes entscheidend einschränkt.

### 3. Konzentrationsabhängigkeit

Damit es zu Entladungen in NaCl-Lösungen kam, war eine **Mindestelektrolytkonzentration von  $c \approx 0,5 \text{ Ma.-%}$  (oder  $\approx 0,1 \text{ M}$ )** notwendig. Durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration bis 4 Ma.-% (oder  $\approx 0,7 \text{ M}$ ) konnte die Gasbildungsrate nahezu linear gesteigert werden, wobei auch die Intensität der Lichtemission zunahm. Ab einer Konzentration von 4 Ma.-% blieb die Gasbildungsrate konstant. Dieses für NaCl nachgewiesene Verhalten lässt sich prinzipiell auf alle stabilen Elektrolyte übertragen. Bei den reaktiven Elektrolyten ist außerdem zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung ihrer Konzentration stets die plasmachemischen Prozesse beeinflusst. Dies führte dazu, dass im Falle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stets höhere Gasbildungsraten bei höheren Konzentrationen gefunden wurden.

### 4. pH-Wert-Abhängigkeit

Die Änderung des pH-Wertes der Lösung und damit die Änderung der Konzentration von Hydronium- und Hydroxid-Ionen in der Lösung hatten keinen Einfluss auf die Gasbildungsrate bei hohen Elektrolytkonzentrationen (5 Ma.-% NaCl). Allerdings führten pH-Werte über 13 zur Zersetzung des Glases bei Anwesenheit von Entladungen in der Verengung, wobei weißes Licht emittiert wurde. Die hohe  $\text{OH}^-$ -Konzentration in Zusammenhang mit lokal hohen Temperaturen scheint das Glas aufzulösen. Dies könnte gleichzeitig zum Zerreißen des Flüssigkeitsfilms führen. Dadurch käme es häufig zum Einbrechen der Feldstärke in der Gasphase, so dass deutlich weniger Entladungen initiiert werden könnten als bei niedrigeren pH-Werten. Dies würde die stark verminderte Gasbildungsrate bei pH-Werten über 13 erklären.

### 5. Untersuchungen mit optischer Emissionsspektroskopie (OES)

Die spektroskopischen Untersuchungen des emittierten Lichts zeigten für alle Elektrolyte Linien von angeregten  **$\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$  und  $\text{O}^-$ -Radikalen**, die bei der Wasserdissoziation gebildet werden. Außerdem zeigten viele Salze und Basen weitere Emissionslinien, die von neutralen (zum Beispiel  $\text{Na}^0$ ,  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Cl}^0$ ) oder geladenen atomaren Spezies ( $\text{Mg}^+$ ) bzw. von Molekülen ( $\text{N}_2$ ) stammten. Durch Entladungen in der wassergesättigten Gasphase kommt es zu Stößen von hochenergetischen Elektronen mit Wassermolekülen (**dissoziative Anregung und Ionisation**). Letztere werden dabei angeregt und dissoziieren in  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$  und  $\text{O}^-$ -Radikale bzw. direkt zum Produkt  $\text{H}_2$ . Außerdem werden aus Wassermolekülen stammende Ionen ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ) gebildet. Diese Beobachtungen lieferten den Nachweis, dass **die Wasserdissoziation durch Elektronenstoß-induzierte Prozesse initiiert wird und es so zur Ausbildung eines nicht-thermischen Plasmas kommt**. Die Bildung der stabilen Produkte  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  kann durch Radikalrekombination bzw., im Fall von  $\text{H}_2$ , auch durch Primärprozesse erfolgen. Der dominante Bildungsweg

des  $H_2$  ist allerdings bisher unklar. Der Vergleich der beobachteten Linienverhältnisse mit Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte der zugrunde liegenden Prozesse aus der Literatur legt eine breite Verteilung der Elektronenenergien nahe, deren Maximum zwischen 20 und 50 eV liegt.

#### 6. Oszilloskopische Messungen

Während der Blasenbildung waren der Strom in der Lösung und die Spannung über der Verengung nahezu phasengleich. Diese Phasengleichheit erhielt sich auch bei Anwesenheit von Entladungen, jedoch brach dort das Stromsignal, etwa beginnend nach einem Viertel der Halbwelle vor dem Erreichen des Spannungsmaximums, ein und ging fast auf Null zurück. Danach stieg es bis etwa drei Viertel der Halbwelle wieder an und ging daraufhin mit der Spannung zurück. Die Betrachtung der Verengung mit Gasblase als eine Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität macht es wahrscheinlich, dass der Einbruch des Stromsignals durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom, die Entladung in der Gasphase, verursacht wird. Demnach gäbe es eine Entladung pro Halbwelle der externen Spannung. Der beschriebene Effekt führt zum Auftreten einer dreifachen Frequenz im Vergleich zur HF-Anregung, was auch durch eine Fouriertransformation der Signale eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die exakte Verdreifachung der Frequenz war allerdings überraschend und konnte bisher nicht vollständig begründet werden.

#### 7. Druckabhängigkeit

Durch Verminderung des Drucks über der Flüssigphase bis etwa 80 mbar konnten die Einsatztemperatur der Entladung erheblich verringert und die Lichtintensität der Entladung signifikant erhöht werden. Die räumliche Ausdehnung der Entladung wurde ebenfalls deutlich erhöht. Erste Messungen deuten auf eine Verminderung der Gasbildungsrate mit abnehmendem Druck hin.

#### • Mechanistische Begründung:

Der mit einer Elektrolytlösung gefüllte Glasreaktor zwischen den Elektroden kann als eine verlustbehaftete Kapazität betrachtet werden, wobei die darin auftretenden Verluste vorzugsweise ohmscher Natur sind. Das vom HF-Generator erzeugte elektrische Potenzial fällt auch entlang der Lösung im Glasrohr ab. Der höchste Spannungsabfall pro Weg und damit die höchste Feldstärke ergeben sich in der Verengung, so dass dort die höchsten Erwärmungsleistungen pro Volumen auftreten.

Die selektive Erwärmung der Lösung in der Verengung führt zur Ausbildung von Wasserdampfblasen. Da diese Gasphase über keine nennenswerte Leitfähigkeit verfügt, muss der Strom in der Lösung durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Glasinnenwand in der Verengung fließen. Damit verbunden ist das Auftreten der in der Simulation erhaltenen hohen Feldstärken.

Simulationen der Feldverläufe für den verwendeten experimentellen Aufbau ergaben hohe Stromdichten im Bereich von einigen  $MA\ m^{-2}$  im durch die Gasblase entstehenden Flüssigkeitsfilm auf der Glaswand und Feldstärken im Film und in der angrenzenden Gasphase im Bereich von einigen  $MV\ m^{-1}$ , wenn die Filmdicke  $1\ \mu m$  groß war und eine typische HF-Spannung von 2 kV vorlag. **Erst bei Leitfähigkeiten der Lösung oberhalb von etwa  $1\ S\ m^{-1}$  ( $\approx 0,1\ M\ NaCl$ ) wurden mit einer Filmdicke von  $1\ \mu m$  Feldstärken in der Verengung erreicht, die ausreichend sind, um**



**selbsterhaltende Entladungen in Wasserdampf zu erzeugen (Grenzwert  $\approx 2,6 \text{ MV m}^{-1}$ ).** Bei niedrigeren Leitfähigkeiten fällt das in der Lösung wirkende elektrische Potenzial vor der Verengung bereits so stark ab, dass die entstehende Feldstärke für Entladungen in Wasserdampf nicht ausreicht. Es ist unwahrscheinlich, dass sich mit den verwendeten Reaktorgeometrien bei relativ kleinen Potenzialdifferenzen entlang der Verengung ausreichend kleine Filmdicken ausbilden können, um die für Entladungen notwendige Feldstärke in der Gasphase bzw. mit destilliertem Wasser zu erreichen.

- **Anwendungsmöglichkeiten:**

Durch den vorgestellten Prozess kann Wasser als Quelle für die Erzeugung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas dienen. Die mit dem verwendeten experimentellen Aufbau erreichbaren Wirkungsgrade bei der Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie von Wasserstoff waren nur sehr gering ( $\approx 1 \%$ ) und stellen aus energetischer Sicht damit keine Konkurrenz zu etablierten Verfahren der Wasserstofferzeugung dar. Die mechanistische Erklärung der Wasserdissoziation zeigt die Bildung von Radikalen und  $\text{H}_2$ , die hauptsächlich wieder zu Wasser reagieren und sich nur zu einem kleinen Teil in den stabilen Produkten  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  wiederfinden lassen. Dadurch ist es selbst bei einer effizienten Erzeugung von Entladungen unwahrscheinlich, hohe Gesamtwirkungsgrade bei der Wasserstofferzeugung durch diesen Prozess erreichen zu können.

Die erzeugten OH-, H- und O-Radikale können zusammen mit den energiereichen Elektronen für die Umwandlung von unerwünschten Stoffen (Schadstoffen) in Wasser genutzt werden. Die hochreaktiven und unselektiv wirkenden OH-Radikale, die in vielen Abbauprozessen genutzt werden, sowie Sauerstoffradikale stellen ein Oxidationsmittel dar, während H-Radikale als Reduktionsmittel wirken können. Durch den vorgestellten Prozess werden diese Spezies *in situ* erzeugt.

Die langkettige perfluorierte Oktansäure PFOA konnte durch den Prozess in kurzkettigere  $\text{H}_1$ - und  $\text{H}_2$ -Perfluoralkane umgewandelt werden. Der Umsatz an PFOA nach einer dreistündigen HF-Behandlung der Lösung betrug ca. 40 %. Rund 6 % der Fluoratome im PFOA-Molekül konnten durch Mineralisierung als Fluoridionen in der Lösung nachgewiesen werden. Damit konnten primär die Wirkung durch H-Radikale und Elektronen-induzierte Kettenbrüche demonstriert werden. Durch den Austausch von F-Atomen mit H-Atomen in der Kohlenstoffkette konnten die beteiligten C-Atome reduziert werden. Für die Klasse der perfluorierten Verbindungen könnte dieser Prozess eine Alternative zur klassischen Totaloxidation bei sehr hohen Temperaturen darstellen, wenn die Entladungserzeugung ausreichend effizient gestaltet werden kann.

Der zyklische Ether Tetrahydrofuran (THF) konnte durch den Prozess hauptsächlich in  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  umgewandelt werden. An diesen Produkten zeigt sich das Vermögen des Prozesses, oxidative (am Beispiel des Produkts  $\text{CO}_2$ ) und reduktive (Produkte  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$ ) Spezies gleichzeitig zur Verfügung stellen zu können.

Insgesamt wird eingeschätzt, dass ein unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten attraktives Anwendungspotenzial des in dieser Arbeit beschriebenen Prozesses noch nicht abzusehen ist.

- **Offene Fragen:**

Abschließend konnte nicht geklärt werden, ob es sich bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Phänomen um den von Kanzius beschriebenen Prozess handelt. Trotz der unterschiedlichen Realisierungen wird es als wahrscheinlich betrachtet, dass der grundlegende Mechanismus – das Erreichen der Durchschlagsspannung in Wasserdampf mit nachfolgender Entladung und Dissoziation von Wassermolekülen – der selbe ist.

Die Art der Realisierung lokal hoher Feldstärken und der Strom-Spannungs-Verlauf scheinen HF-spezifisch zu sein. Die Entladungsinitiierung in Wasserdampf ist jedoch auch mit niederfrequenten Wechsel- oder gepulsten Gleichspannungen möglich. Eine genauere Abgrenzung zu durch andersartige Spannungspulse stimulierten Phänomenen wäre wünschenswert.

Die im Zusammenhang mit Lösungen bei hohen pH-Werten auftretenden Besonderheiten (Anätzen des Glases und Auftreten andersartiger Entladungen) sollten detaillierter untersucht werden.

Außerdem ist das Anwendungspotenzial des Phänomens bisher nur an einigen Beispielen untersucht worden und sollte ein Schwerpunkt weiterer Arbeiten sein.

# Anhang

## A Erläuterungen zum Verständnis des Entladungsphänomens

### A.1 Ionenbeweglichkeiten

Kation	$u_+$ / $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Anion	$u_-$ / $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
$\text{H}^+$	36,23	$\text{OH}^-$	20,64
$\text{Li}^+$	4,01	$\text{F}^-$	5,70
$\text{Na}^+$	5,19	$\text{Cl}^-$	7,91
$\text{K}^+$	7,62	$\text{Br}^-$	8,09
$\text{Ag}^+$	6,24	$\text{I}^-$	7,96
$\text{NH}_4^+$	7,63	$\text{NO}_3^-$	7,40
$\text{Zn}^{2+}$	5,47	$\text{MnO}_4^-$	5,60
$\text{Fe}^{2+}$	4,80	$\text{SO}_4^{2-}$	8,29
$\text{La}^{3+}$	5,70	$\text{CO}_3^{2-}$	7,46
$\text{Mg}^{2+}$	5,51	$\text{ClO}_4^-$	6,99

Tabelle 5.1: Ionenbeweglichkeiten für eine Reihe von Kationen und Anionen in Wasser bei 25 °C, aus [23]

### A.2 Bewegung von Ionen in Elektrolytlösungen

Die Zeit der Beschleunigung von Ionen der Masse  $m$  durch ein äußeres Feld kann einfach abgeschätzt werden. Die beschleunigende Kraft lässt sich darstellen als

$$F_a = ma = zeE, \quad \text{Formel 5.1}$$

wodurch sich direkt die Beschleunigung  $a$  ergibt. Diese entspricht bei einer während der (kurzen) Beschleunigung konstanten Kraft dem Quotienten aus der stationären Geschwindigkeit  $v_{\text{stat}}$  und der zu ihrer Erreichung benötigten Zeit  $t_a$ , so dass sich  $t_a$  darstellen lässt. Die stationäre Geschwindigkeit folgt direkt aus dem Produkt aus der Beweglichkeit des Ions und der Feldstärke. Man erhält damit

$$t_a = \frac{mu}{ze}. \quad \text{Formel 5.2}$$

Wenn man annimmt, dass das Ion mitsamt seiner Hydrathülle beschleunigt wird, erhält man z.B. für  $\text{Na}^+$ -Ionen, welche als relativ fest von 6 Wassermolekülen umgeben angenommen werden, eine Beschleunigungszeit von  $\approx 7 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Demnach wird die stationäre Geschwindigkeit von Ionen in Lösung quasi-instantan von der HF-Spannung an den Elektroden vorgegeben.

### A.3 Erwärmungsverhalten der Lösung in einem Glasrohr

Mit dem in Abbildung 3.4 dargestellten Durchflussreaktor wurden Messungen des lokalen Erwärmungsverhaltens von TE-Wasser und mit Ionen versetztem TE-Wasser vorgenommen. Dazu wurden drei faseroptische Temperatursensoren in den Reaktor eingebracht und anschließend zwei unterschiedliche Experimenten durchgeführt.

In dem ersten Experiment wurde der Durchflussreaktor mit reinem TE-Wasser gefüllt und der zeitliche Temperaturverlauf vor den Elektroden, zwischen den Elektroden und

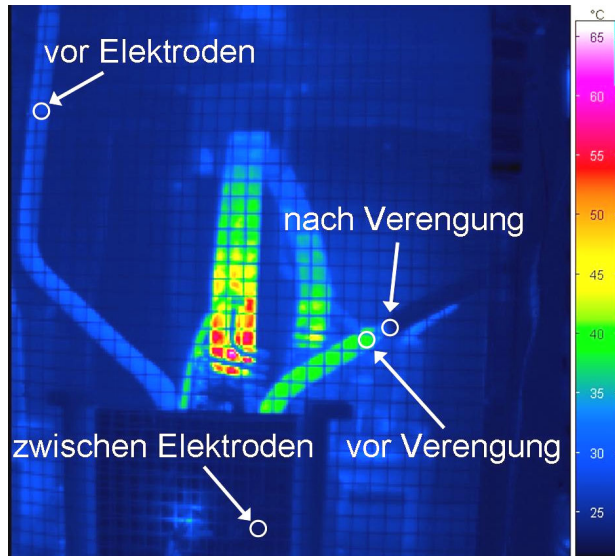


Abbildung 5.1: IR-Bild des Durchflussreaktors nach zehnmütiger Einstrahlung von Radiowellen in TE-Wasser

vor der Verengung (siehe Abbildung 5.1 und Abbildung 3.4 zum Vergleich) bei einer HF-Leistung von 200 W beobachtet, wobei die Lösung weder durch den Reaktor gepumpt noch gekühlt wurde. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Man erkennt eine mäßige Temperaturerhöhung nach Einschalten der HF-Leistung, die von der Lösung zwischen den Elektroden ausging und sich primär in Richtung der Verengung ausbreitete, jedoch nicht wesentlich darüber hinaus, da die Verengung ein Hindernis für die Konvektion der Lösung in diese Richtung darstellt. Die Temperaturerhöhung an den Sensorpositionen

außerhalb des externen elektrischen Feldes ist auf Wärmeleitung und Konvektion zurückzuführen. Wasser ist ein guter Wärmeleiter. Demzufolge ist für die vom elektrischen Feld am weitesten entfernte Position des Temperatursensors (vor den Elektroden) erst nach einer gewissen Zeitverzögerung eine Temperaturerhöhung zu beobachten. Auch die unterschiedlichen erreichbaren Maximaltemperaturen sind durch die unterschiedliche Entfernung zu dem Punkt der Energieeinkopplung erklärbar.

Von Bedeutung ist hier, dass es sich bei TE-Wasser um einen schlechten elektrischen Leiter handelt und sich das elektrische Potenzial schnell entlang der Lösung abbaut. Deshalb ist keine Erwärmung mittels Absorption von Feldenergie durch die Lösung in größerer Entfernung von den Elektroden zu erwarten.

Welchen Einfluss hat es, wenn Ionen in die Lösung eingebracht werden? Um dieser Frage nachzugehen, wurde der Durchflussreaktor wieder mit TE-Wasser gefüllt und mit der Möglichkeit versehen, Lösungen in den Flüssigkeitskreislauf einzubringen. Abbildung 5.3 zeigt den Temperaturverlauf im System, wobei die Lösung mit konstanter Geschwindigkeit bei einer Pumpleistung von  $11,6 \text{ ml min}^{-1}$  den Reaktor von links nach rechts durchströmte. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurden der HF-Generator mit 200 W Leistung eingeschaltet und langsam 10 ml einer 4 Ma.-% NaCl-Lösung ( $\sigma \approx 5,7 \text{ S m}^{-1}$ ) in den Kreislauf etwa 5 cm oberhalb des Sensors vor den Elektroden eingespritzt.

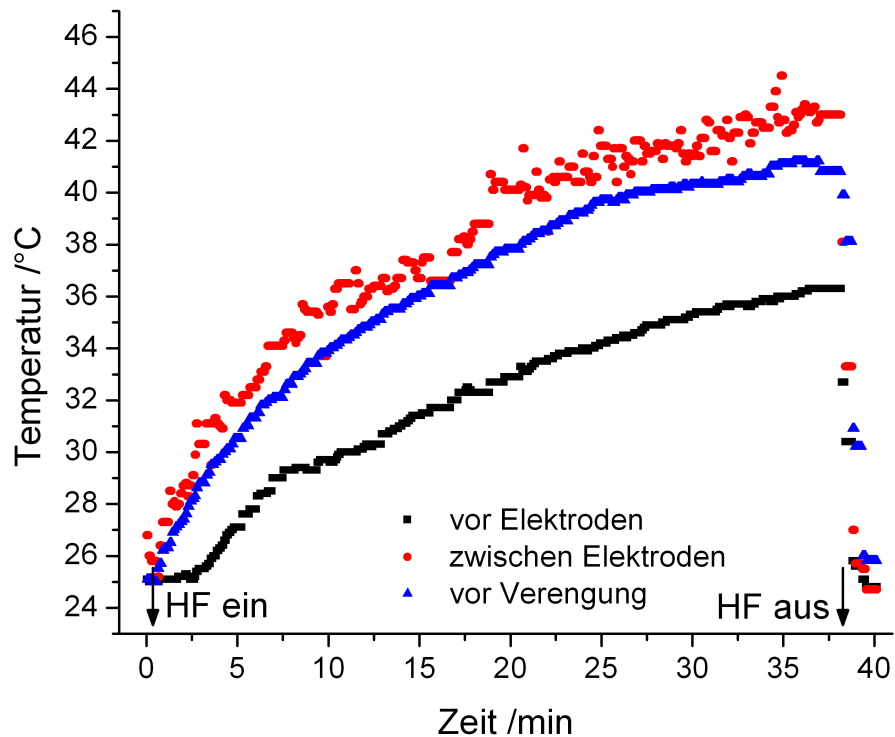


Abbildung 5.2: Erwärmungsverhalten von TE-Wasser im Durchflussreaktor an drei unterschiedlichen Stellen ohne Durchpumpen

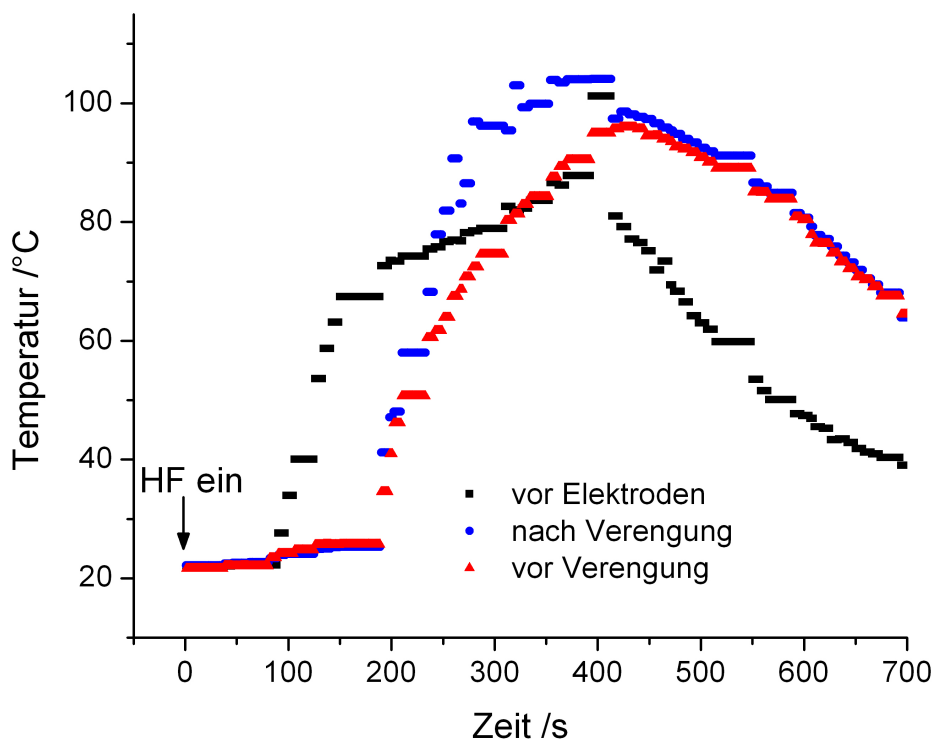


Abbildung 5.3: Schnelle Erwärmung der Lösung an drei Positionen, wenn sich ein Elektrolyt (NaCl) als Injektionspuls durch das Reaktorsystem bewegt

Ab  $t = 90$  s kam es zu einer schnellen Erwärmung der Lösung um den Sensor vor den Elektroden. Zu dieser Zeit haben sich die injizierten Ionen im Bereich zwischen den Elektroden und dem Sensor ausgebreitet und die Erwärmung erfolgte durch ohmsch. Ab

$t = 195$  s waren die Ionen soweit fortgeschritten, dass sie auch im Bereich zwischen den Elektroden und den beiden anderen Sensoren vor und nach der Verengung vorlagen und die Lösung schnell erwärmten. Dabei war eindeutig zu beobachten, dass die Lösung nach der Verengung (blaue Kurve) heißer wurde als vor der Verengung (rote Kurve), was auf eine lokal höhere Erwärmungsleistung in der Verengung hindeutet. Im weiteren zeitlichen Verlauf nahm die Ionenkonzentration wieder ab, wodurch sich die Intensität der ohmschen Erwärmung und damit auch die Temperatur der Lösung wieder verminderte.

Dieses Experiment demonstrierte das im Vergleich zu destilliertem Wasser veränderte Erwärmungsverhalten der Lösung im Glasreaktor, wenn in ihr lokal höhere Leitfähigkeiten vorlagen.

## A.4 Erläuterungen zu den impedanzspektroskopischen Messungen

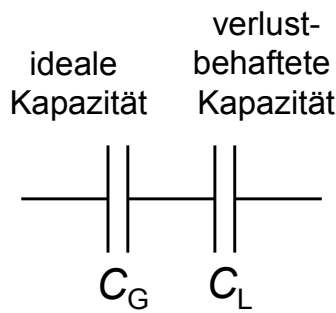


Abbildung 5.4: Ersatzschaltbild für die impedanzspektroskopischen Messungen mit der pneumatischen Wanne

Der Auswertung der impedanzspektroskopischen Messungen wurde das Ersatzschaltbild nach Abbildung 5.4 zugrunde gelegt, welches das Glas der pneumatischen Wanne als ideale Kapazität betrachtet, während die Lösung als nicht-ideale, verlustbehaftete Kapazität angesehen wird. Die Impedanz  $Z$  der Gesamtanordnung ergibt sich folglich aus Formel 5.3. Mit der Gleichnamigmachung des Nenners ergibt sich Formel 5.4. Dieser Ausdruck muss noch mit der konjugiert komplexen Zahl des Nenners erweitert werden, um Formel 5.5 zu erhalten. Durch Ausmultiplizieren und Zusammenfassen ergibt sich schließlich Formel 4.10. Indem man den Quotienten aus Imaginärteil und Realteil von  $Z$  bildet, erhält man den Tangens des Phasenwinkels  $\varphi$  (Formel

4.11).

$$Z = \frac{1}{i\omega C_{G,0}\epsilon'_G} + \frac{1}{i\omega C_{L,0}(\epsilon'_L - i\epsilon''_L)} \quad \text{Formel 5.3}$$

$$Z = \frac{C_{L,0}(\epsilon'_L - i\epsilon''_L) + C_{G,0}\epsilon'_G}{i\omega C_{G,0}\epsilon'_G C_{L,0}(\epsilon'_L - i\epsilon''_L)} = \frac{C_{L,0}(\epsilon'_L - i\epsilon''_L) + C_{G,0}\epsilon'_G}{\omega C_{G,0}\epsilon'_G C_{L,0}(\epsilon''_L + i\epsilon'_L)} \quad \text{Formel 5.4}$$

$$Z = (\epsilon''_L - i\epsilon'_L) \frac{C_{L,0}(\epsilon'_L - i\epsilon''_L) + C_{G,0}\epsilon'_G}{\omega C_{G,0}\epsilon'_G C_{L,0}(\epsilon''_L^2 + i\epsilon'_L^2)} \quad \text{Formel 5.5}$$

## A.5 Mit der Debye-Relaxation bestimmte Fit-Parameter

unabhängige Größe	Relaxationszeit $\tau_{DF}$ /ns	$\epsilon_{r,stat}$	$\epsilon_{min}$
Konzentration $c_{NaCl}$ /mM			
1	180,9	73,9	27,0
2	104,5	73,9	27,7
3	67,8	73,3	29,3
5	46,9	74,2	32,4
10	25,8	74,2	42,1
Temperatur $T$ /K			
300	171,4	72,2	26,1
306	149,0	70,1	25,7
312	130,5	67,9	25,3
318	116,3	65,4	24,8
328	98,0	62,3	24,3
338	84,2	58,8	23,8
348	73,6	56,0	23,2

Tabelle 5.2: Erhaltene Fit-Parameter aus der Anpassung der impedanzspektroskopisch bestimmten Frequenzabhängigkeit der DK mit der Formel 4.16 (Debye-Relaxation)

## A.6 Erweiterte Auswertung der OES-Spektren des bei Entladungen emittierten Lichts

Es gab zwar eine Vorkalibrierung des spektroskopischen Systems, jedoch musste anhand der gefundenen Linien für verschiedene Elektrolyte eine genaue Kalibrierfunktion (Polynom 3. Grades) zwischen Pixeln des CCD-Sensors und der Wellenlänge des dort auftreffenden Lichts vorgenommen werden.

Zur Erklärung des weiteren Vorgehens ist die Betrachtung von Abbildung 5.5 hilfreich. Zu sehen ist das Spektrum mit der Gitterstellung 550 nm (nah-UV), wobei eine 2 M  $NH_4Cl$ -Lösung der hochfrequenten Wechselspannung mit 500 W Leistung ausgesetzt wurde. In dem Bereich 400 bis 650 nm war die Vorkalibrierung recht zuverlässig, so dass die Wasserstoff-Balmer-Linien ( $H \alpha$  bei 656,3 nm und  $H \beta$  bei 486,1 nm) und die Na-D-Linie (bei 589,3 nm, bestehend aus Linien bei 589,0 und 589,6 nm) eindeutig zugewiesen werden konnten. Zusätzlich sind im nahen UV-Bereich die Stickstoff-Linien des 2. positiven Systems mit der dominanten  $N_2$ -Linie bei 337,1 nm zu sehen. Aus den Messungen zur Gasbildung und Gaszusammensetzung ist bekannt, dass mit  $NH_4Cl$  als Elektrolyt molekularer Stickstoff entsteht. Wenigstens ein Teil davon ist in einem angeregten Zustand. Durch die dem Stickstoffmolekül zuzuordnenden Linien stehen mit  $NH_4Cl$  mehr Linien bekannter Wellenlänge für die Kalibrierung zur Verfügung als mit anderen Elektrolyten.

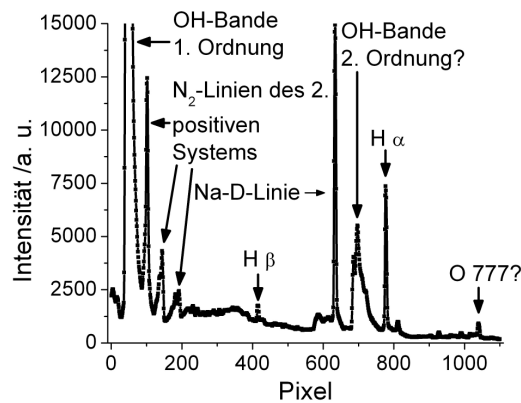


Abbildung 5.5: Spektrum für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Angabe der Pixel des CCD-Sensors

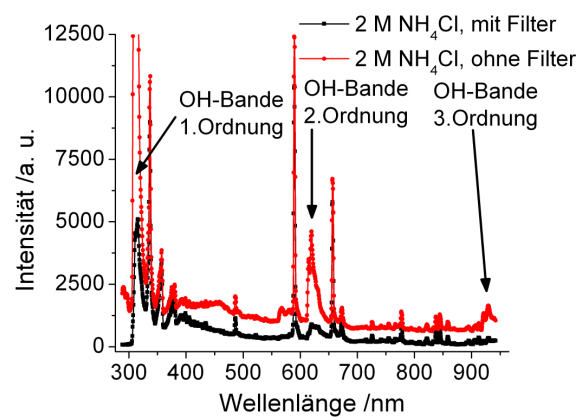


Abbildung 5.6: Kalibriertes Spektrum für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit (schwarz) und ohne (rot) einen Langpass-Kantenfilter für 320 nm im Strahlengang

Des Weiteren war es hilfreich bei der Kalibrierung, dass mit Linien höherer Ordnung, resultierend aus der spektralen Aufspaltung des Lichts durch das Blaze-Gitter, zu rechnen war. Es ist eine Eigenschaft von Gittern, weißes Licht spektral aufzulösen, d.h. in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts dieses unter einem definierten Winkel zu reflektieren. Dabei wird Licht der Wellenlänge  $\lambda_a$  primär unter dem Winkel  $\alpha_a$  reflektiert. Licht der Wellenlänge  $\lambda_b$  wird unter dem Winkel  $\alpha_b$  reflektiert. Jedoch wird Licht der Wellenlänge  $\lambda_a$  auch unter dem Winkel  $\alpha_b$  reflektiert, wenn  $\lambda_b = n \lambda_a$ , wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist. Der Beweis dafür ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Hier werden Aufnahmen von Spektren mit und ohne einen Langpass-Kantenfilter für 320 nm im optischen Strahlengang verglichen, die vergleichbare Intensitäten der  $\text{H}\alpha$ -Linie zeigen, wobei das Spektrum ohne Filter in der Darstellung um 500 Intensitätseinheiten nach oben verschoben ist. Der genannte Filter ließ fast alles Licht oberhalb der Wellenlänge von 320 nm durch und hatte eine zunehmend stärker blockierende Wirkung für kürzere Wellenlängen. Deutlich zu erkennen ist die starke gleichzeitige Verminderung der Emissionen um 310, 620 und 930 nm. Folglich muss es sich bei allen drei Emissionen um den gleichen Ursprung handeln. Des Weiteren sieht man verminderte Intensitäten im Bereich um 460 und 570 nm. Zumindest die letzte Emission stammt dabei von OH-Radikalen der Übergänge mit  $\Delta v = -1$ .

Dank dieser letzten Zuordnung der wesentlichen Linien im Spektrum konnte eine befriedigende Korrelation der Form Wellenlänge  $\lambda = f(\text{Pixel})$  hergestellt werden. Dadurch konnten die Lichtintensität gegenüber der Wellenlänge aufgetragen und die beiden Bereiche (nah-UV und nah-IR) miteinander verschmolzen werden, wie es bereits in den Abbildungen 5.6 und 4.26 zu sehen ist.

Die in den Spektren verschiedener Elektrolyte gefundenen Linien sind samt ihrer Zuordnung in der Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die zu ihrer Erzeugung führenden Prozesse wurden bereits im Abschnitt 4.2 erläutert. Nachfolgend werden Verhältnisse der OES-Linien in Abhängigkeit von der HF-Leistung und Elektrolytkonzentration für  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  präsentiert und erläutert. In Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 sind Mittelwerte und deren Standardabweichung der Verhältnisse der Intensitäten  $I_\lambda$  unter Verwendung von 0,5 und 2 Ma.-%  $\text{HCl}$ - und  $\text{HNO}_3$ -Lösungen dargestellt, d.h.  $I_{310 \text{ nm}}/I_{656 \text{ nm}}$  und



$I_{486 \text{ nm}}/I_{656 \text{ nm}}$ . Sie wurden aus mindestens 30 Einzelspektren gewonnen, deren OH-Intensität  $I_{310 \text{ nm}} > 1000$  lag.

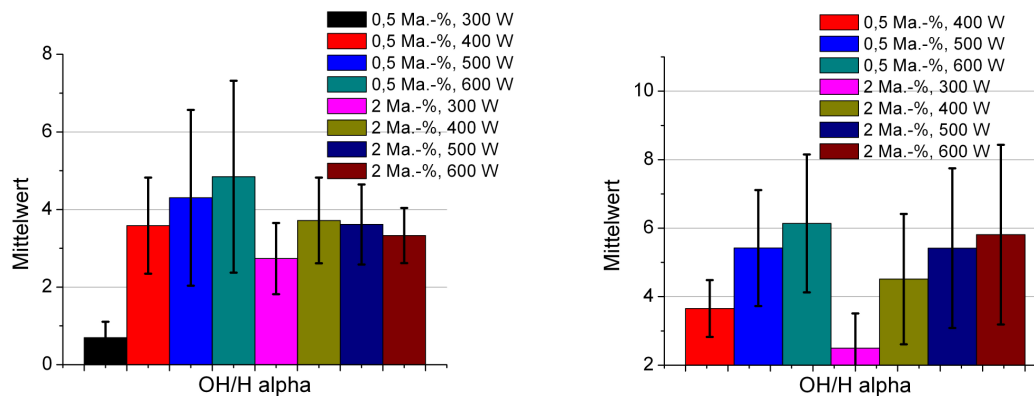


Abbildung 5.7: Verhältnis der Intensitäten der OH-Bande zur H  $\alpha$ -Linie ( $I_{310 \text{ nm}}/I_{656 \text{ nm}}$ ) für 0,5 und 2 Ma.-% HCl- (links) und HNO<sub>3</sub>- Lösungen (rechts) bei vier HF-Leistungen

Die Mittelwerte können teilweise stark schwanken, was ein Ausdruck dafür ist, dass sich das System fernab eines stationären Gleichgewichtszustandes befindet. Wie in Abbildung 4.29 zu sehen ist, hängt insbesondere  $I_{310 \text{ nm}}/I_{656 \text{ nm}}$  stark von der Elektronenenergie ab. Ein Einzelspektrum ist über viele (eintausend und mehr) Entladungen gemittelt, die sich wenigstens bezüglich ihrer Position voneinander unterschieden. Da die extrahierten Intensitätsverhältnisse mehrerer bei den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommener Einzelspektren deutlich voneinander abweichen konnten, sollten auch die Entladungsbedingungen mit der Zeit variieren.

Für  $I_{310 \text{ nm}}/I_{656 \text{ nm}}$  zeigt sich für beide Elektrolytlösungen eine Zunahme mit der HF-Leistung. Der Vergleich mit  $w(310 \text{ nm})/w(656 \text{ nm})$  spricht für abnehmende Elektronenenergien bzw. genauer für eine Verschiebung des Maximums der Verteilung zu niedrigeren Elektronenenergien hin bei steigender HF-Leistung. Wenn viele Entladungen pro Zeiteinheit auftreten, ist auch die zeitlich gemittelte Ionen- und Radikalkonzentration in der Gasphase höher. Dies könnte dazu führen, dass sich nicht mehr so große Raumladungszonen ausbilden können wie im Fall von weniger Entladungen, wodurch die mittlere Energie der Elektronen sinken könnte. Dazu passt die Beobachtung relativ kleiner Intensitätsverhältnisse bei 300 W HF-Leistung, die für hohe Elektronenenergien sprechen. Bezüglich des Einflusses der Konzentration lassen sich hier keine klaren Aussagen treffen. Die bei den beiden Konzentrationen und zwei HF-Leistungen auftretenden Gasbildungsrate wurden nach den OES-Messungen bestimmt und sind in der Abbildung 5.9 dargestellt.

Für  $I_{656 \text{ nm}}/I_{486 \text{ nm}}$  zeigt sich für beide Elektrolytlösungen eine Zunahme mit steigender Konzentration.  $w(656 \text{ nm})/w(486 \text{ nm})$  folgend könnte es sich um eine Verminderung der mittleren Elektronenenergien handeln. Dies würde zur Modellvorstellung passen, wo bei steigender Anzahl von Entladungen pro Zeiteinheit die mittlere Elektronenenergie abnimmt. Bezüglich der Leistungsabhängigkeit kann gesagt werden, dass  $I_{656 \text{ nm}}/I_{486 \text{ nm}}$  für HCl mit steigender HF-Leistung zunimmt. Dies könnte erneut für bei steigender HF-Leistung abnehmende Elektronenenergien sprechen. Für HNO<sub>3</sub> hingegen zeigt sich keine Abhängigkeit von  $I_{656 \text{ nm}}/I_{486 \text{ nm}}$  von der HF-Leistung. Demnach sollten auch die mittleren Elektronenenergien kaum mit der HF-Leistung variieren.

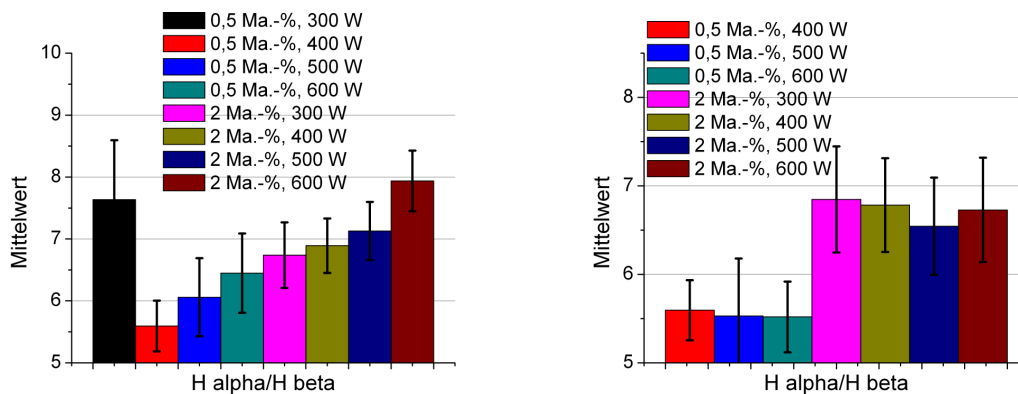


Abbildung 5.8: Verhältnis der Intensitäten der H  $\alpha$ - zur H  $\beta$ -Linie ( $I_{656 \text{ nm}} / I_{486 \text{ nm}}$ ) für 0,5 und 2 Ma.-% HCl- (links) und HNO<sub>3</sub>- Lösungen (rechts) bei vier HF-Leistungen

Wie Abbildung 5.9 zeigt, nimmt zumindest bei der 2 Ma.-% HNO<sub>3</sub>-Lösung die Gasbildungsrate kaum mit der Leistung zu. Dies könnte für sich wenig verändernde Elektronenenergien und kaum erhöhte Entladungsfrequenz für diesen Fall sprechen. Diese Aussage wird durch die geringe Abhängigkeit der Gasbildungsrate von der HF-Leistung für eine 2 Ma.-% HNO<sub>3</sub>-Lösung nach Abbildung 5.9 unterstützt. Allerdings muss beachtet werden, dass die generelle Erhöhung der Gasbildungsrate mit der HF-Leistung im verwendeten Aufbau an gewisse Grenzen stößt, wenn die Leistung sehr hoch ist. Dies kommt durch eine zu starke Verdampfung von Wasser in der Verengung zustande, bei der der Wasserfilm und damit der Gesamtprozess unterbrochen werden.

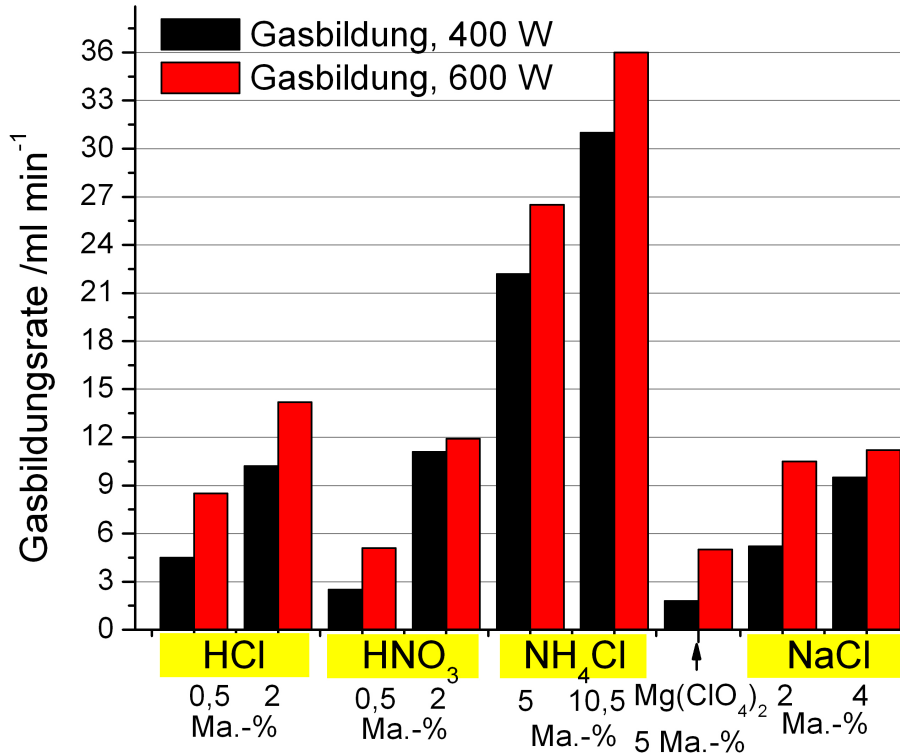


Abbildung 5.9: Gasbildungsraten für Lösungen aus HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und NaCl bei zwei Konzentrationen und zwei Leistungen im Quarzglasreaktor

Ein für NaCl erhaltenes Spektrum ist in der Abbildung 5.10 dargestellt. Dieses Spektrum wurde unter Einsatz eines Absorptionsfilters für den Bereich um 590 nm erhalten, der auch zum UV-Bereich hin absorbierend wirkt. Die eigentlich typische starke Emission um 310 nm ist deshalb nur relativ schwach ausgeprägt. Trotz des Filters ist gestreutes Licht um 600 nm, welches von der Na-D-Linie stammt, die dominante Erscheinung im Spektrum.

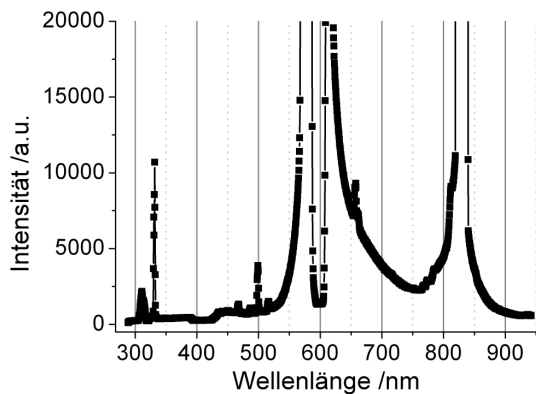


Abbildung 5.10: Spektrum für eine 4 Ma.-% NaCl-Lösung unter Einsatz eines Absorptionsfilters um 590 nm und 500 W HF-Leistung

Daneben gibt es eine weitere starke Emission um 819 nm, die bei weniger intensiven Aufnahmen auf Licht genau dieser Wellenlänge zurückgeführt werden kann. Dabei könnte es sich sowohl um Emission von neutralen Na- als auch von Cl-Atomen handeln, die bei 818,3 und 819,5 nm bzw. 819,4 und 821,2 nm emittieren [85]. Von  $\text{Na}^0$  wären, den aufgeführten relativen Intensität der Datenbank [85] folgend, nur schwache Linien zu erwarten und  $\text{Cl}^0$ -Linien sollten auch bei der Verwendung von HCl als Elektrolyt auftreten. Da letzteres nicht der Fall ist, ist eine weitere Emission von Na-Atomen wahrscheinlicher. Bei 331,6 nm und 499,1 nm treten weitere Emissionslinien auf, die wiederum von Natrium- und Chlorspezies stammen könnten. Sie sind ebenfalls in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die O-Linien sind wegen der breiten Emission um 819 nm kaum zu sehen. Die  $\text{H}\alpha$ - und  $\text{H}\beta$ -Linien sind jedoch erkennbar.

Elektrolytlösungen mit einem pH-Wert oberhalb von 13 zeigten ein besonderes Verhalten. Damit kam es in der Verengung neben normalen Entladungen zu andersartigen Lichterscheinungen, die eine weiße Farbe zeigten und bei deren Auftreten das Glas von innen korrodierte. Dadurch kam es zu Rissbildung und im schlimmsten Falle zum Auseinanderbrechen des Glases in der Verengung. Das Spektrum des weißen Lichts ist für eine 0,75 Ma.-% NaCl-Lösung in der Abbildung 5.11 dargestellt, wobei die Emission um die Na-D-Linie durch den Na-Filter stark gedämpft wurde. Das weiß erscheinende Leuchten stammt also von einer breiten Emission mit Maximum

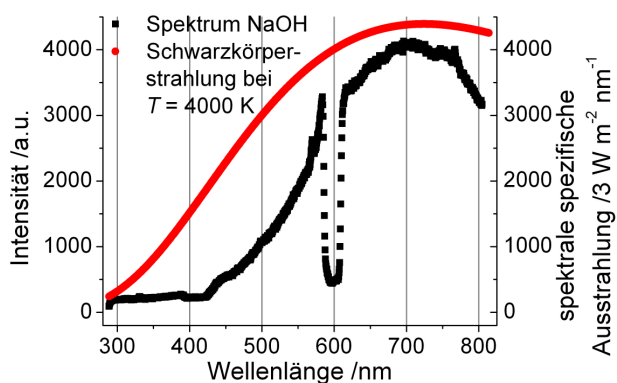


Abbildung 5.11: Spektrum des weißen Lichts (schwarz) mit Absorptionsfilter um 590 nm in einer 0,75 Ma.-% NaOH-Lösung bei 500 W HF-Leistung und die spezifische spektrale Ausstrahlung für einen Schwarzen Körper bei 4000 K in Abhängigkeit von der Wellenlänge

um 700 nm. Diese ist wahrscheinlich mit dem Prozess der Glaskorrosion und nicht mit der Anregung einzelner Spezies verknüpft.

Wenn die durch Entladungen erzeugten energiereichen Elektronen im Falle stark basischer Lösungen teilweise bis zur Glaswand des Reaktors vordringen können und dort

thermalisieren, sind lokal sehr hohe Temperaturen denkbar. Falls dies zutrifft, könnte die Glasinnenwand Schwarzkörperstrahlung aussenden, die ein spektral breites Maximum aufweist. Zum Vergleich des zu erwartenden Spektrums des möglicherweise lokal sehr heißen Glases wurde die spektrale spezifische Ausstrahlung  $M_\lambda^0(\lambda, T)$ , die aus dem Planckschen Strahlungsgesetz folgt, mit der Formel 5.6 für verschiedene Temperaturen berechnet und für eine Temperatur von  $T = 4000$  K, bei der das Intensitätsmaximum etwa mit dem des weißen Lichts übereinstimmt, in der Abbildung 5.11 (rot) dargestellt.

$$M_\lambda^0(\lambda, T) = \frac{2\pi h v_c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{h v_c}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad \text{Formel 5.6}$$

In Formel 5.6 stellen  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $v_c$  die Geschwindigkeit des Lichts dar. Durch den Vergleich der beiden Intensitäten wird deutlich, dass das Intensitätsmaximum des weißen Lichts deutlich schmaler ist, als das Maximum der Schwarzkörperstrahlung. Dies schließt jedoch nicht aus, dass es sich bei dem weißen Licht um thermische Strahlung handelt, da das verwendete optische System für eine Dämpfung der registrierten Lichtintensität sorgen könnte. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um diesen Sachverhalt aufzuklären.

Elektrolyt	beobachtete Emission	zugewiesene Emission	Referenzen
alle	breit um $\lambda = 310$ nm, sowie um $2 \cdot \lambda$ und $3 \cdot \lambda$	OH-Radikale (mehrere Übergänge um 310 nm)	[67-70]
	Linie bei 486 nm	H-Radikale (bei 486,1 nm)	[85]
	Linie bei 589 nm	Na <sup>0</sup> (Na-D-Linie bei 589,0 und 589,6 nm)	[85]
	Linie bei 656 nm	H-Radikale (bei 656,3 nm)	[85]
	Linie bei 777 nm	O-Radikale (bei 777,4 nm)	[85]
	Linie bei 844 nm	O-Radikale (bei 844,7 nm)	[85]
NaCl	Linie bei 332 nm	Na <sup>+</sup> (bei 330,1, 330,5, 331,8 und 332,8 nm) oder Cl <sup>+</sup> (bei 331,5 nm)	[85]
	Linie bei 499 nm	Na <sup>0</sup> (bei 498,3 nm) oder Cl <sup>+</sup> (bei 499,5 nm)	[85]
	Linie bei 819 nm	Na <sup>0</sup> (bei 818,3 und 819,5 nm) oder Cl <sup>0</sup> (bei 819,4 und 821,2 nm)	[85]
NH <sub>4</sub> Cl	Linie bei 337 nm	N <sub>2</sub> (bei 337,1 nm)	[67]
	Linie bei 357 nm	N <sub>2</sub> (bei 357,7 nm)	[67]
	Linie bei 375 nm	N <sub>2</sub> (bei 375,5 nm)	[67]
	Linie bei 380 nm	N <sub>2</sub> (bei 380,5 nm)	[67]
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Linie um 377 nm	MgO (bei 377,1 nm)	[67]
	Linien um 370, 377 und 384 nm	Mg(OH) <sub>2</sub> (bei 370,4, 377,1 und 384,3 nm)	[67]
	Linie um 519 nm	Mg <sup>0</sup> (zwischen 257 und 261 nm für $2 \cdot \lambda = 519$ nm) oder Mg <sup>0</sup> (bei 516,7, 517,3 und 518,4 nm für $\lambda = 519$ nm)	[85]
	Linie bei $2 \cdot \lambda = 560$ nm	Mg <sup>+</sup> (bei 279,1, 279,6, 279,8 und 280,3 nm)	[85]
	Linie bei $2 \cdot \lambda = 571$ nm	Mg <sup>0</sup> (bei 284,7, 284,8 und 285,2 nm)	[85]
	Linie bei $3 \cdot \lambda = 840$ nm	Mg <sup>+</sup> (bei 279,1, 279,6, 279,8 und 280,3 nm)	[85]
	Linie bei $3 \cdot \lambda = 858$ nm	Mg <sup>0</sup> (bei 284,7, 284,8 und 285,2 nm)	[85]

Tabelle 5.3: Auflistung der beobachteten Emissionslinien im Spektrum des bei Entladungen ausgesandten Lichts mit Angabe der angeregten Spezies (Na liegt selbst bei verwendeten natriumfreien Elektrolyten als Verunreinigung vor)

## **B Auswertung der Experimente zur Untersuchung des Einflusses von externen Feldern auf durch Nanoteilchen katalysierte chemische Reaktionen**

Die im Rahmen dieser Arbeit zum Einfluss von externen Feldern auf die Reaktivität von Nanoteilchen (NT) durchgeführten Experimente hatten das Ziel, nach signifikanten Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit von durch NT katalysierten Reaktionen zu suchen. Da eine solche Erhöhung durch einen Temperaturanstieg an den NT verursacht sein kann, wurde explizit der Frage nachgegangen, ob es durch die Einwirkung von externen Feldern zu einer lokalen Überhitzung der NT relativ zur wässriger Suspension kommen kann. Dafür wurde das Konzept des chemischen Thermometers genutzt, welches im Abschnitt B.1 erläutert wird. Es kamen zwei Klassen von NT zum Einsatz: Pd-dotierte Magnetit-NT und reine Pd-NT. Diese repräsentieren die Klassen der halbleitenden Metalloxide und metallischen Leiter. Die Versuchsbedingungen werden unter B.2 beschrieben. Die beiden Arten von NT kamen bei der Ausführung von zwei Modellreaktionen, der Hydrodechlorierung (HDC) von Chlorbenzol (MCB) und der Hydrodefluorierung (HDF) von Fluorbenzol (MFB), zum Einsatz. Die Details dazu werden im Abschnitt B.3 erläutert.

### **B.1 Konzept eines chemischen Thermometers**

Wenn die effektive Temperatur von NT in wässriger Suspension durch externe Felder relativ zur Temperatur der Suspension selektiv erhöht werden könnte, kann man eine Erhöhung der Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion erwarten. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) durch Temperaturerhöhung ist eine Folge der stark von der effektiven Temperatur abhängigen Aktivität von katalytisch aktiven NT. Die Erhöhung der kinetischen Energie der Partikel ist in der Flüssigphase zu vernachlässigen, könnte aber für die Bewegung der am Katalysator sorbierten Spezies von Bedeutung sein, um die Steigerung der Aktivität auf mikroskopischer Ebene zu erklären.

Mit der effektiven Temperatur von NT ist ihre Oberflächentemperatur gemeint, da chemische Reaktionen genau an dieser stattfinden – im Gegensatz zu z.B. (nano)porösen Trägerkatalysatoren, die über signifikante innere Oberflächen verfügen. Durch Messung der RG von durch NT katalysierten chemischen Reaktionen kann die effektive Temperatur der NT bestimmt werden. Ist gleichzeitig die Temperatur der Suspension bekannt, können Aussagen über eine mögliche selektive Überhitzung der NT getroffen werden. In den vorgestellten Experimenten wurden Hydrodehalogenierungen nach der Reaktionsgleichung



mit  $\text{X} = \text{F}$  oder  $\text{Cl}$  durchgeführt. Dabei konnten sowohl das Edukt (MFB oder MCB) als auch das Produkt (Benzol) durch Analyse der Gasphase über der Flüssigphase mit dem GC-MS quantitativ gemessen werden. Da für die Bestimmung der Umsetzungsgrade die

relativen Peakflächen ausreichend waren, konnte auf eine absolute Kalibrierung verzichtet werden.

Eine Messreihe mit 2 ppm Pd-NT zur Bestimmung der Aktivität  $A_{\text{Kat,Pd}}(\vartheta)$  für die Hydrodefluorierung von MFB ergab  $A_{\text{Kat,Pd}}(21\text{ °C}) = 0,01\text{ l g}^{-1}\text{ min}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie  $E_A = 74\text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe Abbildung 5.12) im Temperaturbereich  $20 \leq \vartheta \leq 80\text{ °C}$ . Die Aktivität  $A_{\text{Kat,X}}$  eines beliebigen Katalysators X in einer Suspension mit Volumen  $V$  ergibt sich mit der eingesetzten Katalysatormasse  $m_X$  zu

$$A_{\text{Kat,X}} = \frac{V}{m_X \tau_{1/2}}, \quad \text{Formel 5.8}$$

wobei  $\tau_{1/2}$  die Halbwertszeit der katalysierten Reaktion erster Ordnung darstellt [86].

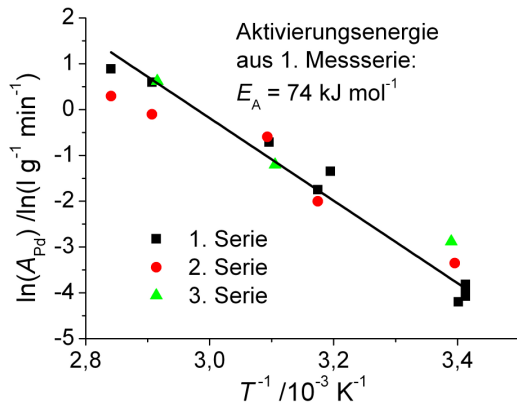


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Aktivität von Pd-NT bei der HDF von MFB von der reziproken Temperatur bei gleicher Pd-Konzentration von 2 ppm

Wenn nun die Aktivität eines sich in Suspension befindlichen Katalysators bekannt ist, kann eine Beeinflussung der Aktivität des Katalysators auf die ablaufende Reaktion durch externe Felder ermittelt werden. Wenn dabei außerdem die Temperatur der Suspension bekannt ist, lassen sich Effekte, die nicht auf die Temperatur der Suspension zurückgeführt werden können, direkt messen. Dies bedeutet, dass eine deutliche Erhöhung oder Erniedrigung der Aktivität bei nahezu konstanter Temperatur der Suspension auf einen Einfluss der externen Felder auf die NT schließen ließe. Da die physikalische Messung der Temperatur der Suspension im RW-Feld schwer durch-

föhrbar sein kann, besteht die Möglichkeit einer chemischen Messung, indem eine zweite Reaktion als chemische Sonde beobachtet wird. Diese Reaktion sollte nicht durch die als Katalysator wirkenden NT beeinflusst werden. Die Reaktanden sollten mit der gleichen Analyseverfahren beobachtet werden können und die Aktivierungsenergie der Reaktion sollte in der gleichen Größenordnung wie die der heterogenen Reaktion liegen. Dieses System ließe sich als zweifaches chemisches Thermometer bezeichnen.

Um tatsächlich kinetische Effekte messen zu können, sollte die Reaktion nicht stofftransportlimitiert sein. Um eine Aussage darüber treffen zu können, sollten Stofftransportkoeffizient  $k_T$  und Geschwindigkeitskonstante  $k_R$  miteinander verglichen werden. Der Stofftransportkoeffizient folgt nach einem Modell, welches in [86] beschrieben wird, der Formel 5.9. Die stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten in Wasser  $D_W$  werden durch die Stokes-Einstein-Gleichung [23] beschrieben und liegen im Bereich von  $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ . Für NT mit Durchmessern  $d_{\text{NT}} = 100\text{ nm}$  folgt  $k_T = 0,02\text{ m s}^{-1}$ .

$$k_T = 2 \frac{D_W}{d_{\text{NT}}}. \quad \text{Formel 5.9}$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wird durch die Größe  $k_{\text{absolut}}$  beschrieben und setzt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Stofftransports entsprechend Formel 5.10 [87] zusammen und begründet so die beobachtbare Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$ .

$$\frac{1}{k_{\text{absolut}}} = \frac{1}{k_T} + \frac{1}{k_R} \quad \text{Formel 5.10}$$

Damit eine Reaktion nicht als Stofftransport-limitiert gilt, muss der Reaktionsprozess langsamer als der Stofftransport sein. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit lässt sich aus experimentellen Daten mit Hilfe der Formel 5.11 [87] berechnen. Dabei wird die geometrische Oberfläche von NT pro Masseinheit  $S_{\text{NT}}$  (geometrische spezifische Oberfläche, in  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  angegeben) durch Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers und Annahme einer Kugelgestalt berechnet.

$$k_{\text{absolut}} = \frac{A_{\text{Kat,X}}}{S_{\text{NT}}} \ln(2) x_X \quad \text{Formel 5.11}$$

Die Größe  $x_X$  stellt den Masseanteil des aktiven Katalysatormaterials an der Gesamtmasse der Katalysatorteilchen dar. Für Pd auf Magnetit ist diese Größe deutlich kleiner als 1, während sie für reine Pd-NT gleich 1 ist. Bei einer angenommenen, hohen Aktivität von Palladium  $A_{\text{Kat,Pd}} = 10^3 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  folgt  $k_{\text{absolut}} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$  für reine Pd-NT ( $x_X = 1$  und  $S_{\text{NT}} = 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und  $k_{\text{absolut}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  für Pd auf Magnetit ( $x_X = 0,0015$  und  $S_{\text{NT}} = 11,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Da  $k_T (= 0,02 \text{ m s}^{-1})$  in beiden Fällen deutlich größer als  $k_{\text{absolut}}$  ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen ausschließlich chemisch kontrolliert werden (siehe Formel 5.10).

Es kann eine Abschätzung der möglichen Überhitzung von NT in Suspension bei Einstrahlung von Radio- oder Mikrowellenfeldern vorgenommen werden, die allerdings große Unsicherheiten birgt. Als größte Unsicherheit ist dabei der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{\text{Wärme}}$  zu nennen, welcher für NT in Suspensionen nicht bekannt ist. Für bewegtes Wasser an Metallflächen sind Werte  $\alpha_{\text{Wärme}} \approx 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  bekannt. Unter der optimistischen Annahme, dass alle eingestrahlte Energie von den NT absorbiert wird, kann die Gleichung

$$P_{\text{HF}} = P_{\text{Wärmeübergang}} = O_{\text{NT}} \alpha_{\text{Wärme}} \Delta T \quad \text{Formel 5.12}$$

aufgestellt werden, wobei  $O_{\text{NT}}$  die Oberfläche der NT darstellt. Daraus folgt die maximal mögliche Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den NT und dem umgebenden Wasser:

$$\Delta T = \frac{P_{\text{HF}}}{O_{\text{NT}} \alpha_{\text{Wärme}}} \quad \text{Formel 5.13}$$

Bei Einstrahlung einer HF-Leistung von 60 W in eine Suspension mit 2 ppm Pd-NT ergibt sich eine maximal mögliche Überhitzung der NT von etwa 0,6 K. Für Pd auf Magnetit ergeben sich noch kleinere Werte, da sie über eine größere Oberfläche verfügen. Eine größere Überhitzung wäre nur möglich, wenn die NT schlechter Wärme an ihre Umgebung abgeben als hier angenommen wurde. Allerdings ist auch die Annahme der vollständigen Energieabsorption durch die NT unwahrscheinlich, so dass der mögliche Überhitzungseffekt als sehr klein anzusehen ist. Entsprechend sollte ein messbarer



Effekt von externen Radio-, Mikrowellen- und Ultraschallfeldern auf von NT katalysierte chemische Reaktionen als „nicht-thermisch wirkend“ interpretiert werden.

## B.2 Versuchsbedingungen

Für die Einstrahlung von Radiowellen (RW) mit einer Frequenz von 13,56 MHz kam das in dieser Arbeit bereits vorgestellte System zum Einsatz, wobei die Glasgefäße, die die NT-Suspension enthielten, zwischen die HF-Elektrode und das Stahlgitter gesetzt wurden. So ergab sich ein Elektrodenabstand von ca. 6 cm. Bei 200 W HF-Leistung wurden bereits Spannungen bis etwa 2 kV gemessen und thermische Wirkungsgrade von lediglich 15 % gefunden.

Für die Einstrahlung von Mikrowellen (MW) wurde eine Haushaltsmikrowelle (NN-5202B, Typ SS-578 von Panasonic) mit einer Frequenz von 2,45 GHz und 900 W Leistung verwendet. Bei einer mittleren MW-Leistung von 200 W wurden lediglich 56 W, d.h. 28 %, an Heizleistung in der Lösung wiedergefunden.

Zur Einbringung von Ultraschall (US) wurde ein Ultraschallbad (Sonorex Super RK 255H von Bandelin electronic) mit einer Frequenz von 35 kHz genutzt, welches über eine Leistung von 320 W verfügt, die auf zwei US-Schwinger aufgeteilt ist. Die Reaktionsgefäße wurden in dem wassergefüllten US-Bad direkt über einen der beiden Schwinger positioniert.

NT, bestehend aus Pd auf Magnetit, wurden für die Hydrodechlorierung von MCB verwendet, da ihr Pd-Gehalt sehr klein ist und so die Reaktion auf Zeitskalen abläuft, die komfortable Messungen der Edukt- und Produktkonzentrationen zulassen. Die Suspensionen von NT aus Pd auf Magnetit wurden folgendermaßen hergestellt:

- Einwaage von etwa 0,7 mg trockenem Pulver aus nano-Magnetit (mit 0,15 Ma.-% Pd imprägniert),
- Zugabe dessen in 200 ml Pufferlösung aus 3 mM  $\text{NaHCO}_3$  in TE-Wasser,
- Spülen der Suspension für 30 bis 60 min im US-Bad mit  $\text{H}_2$ -Gas,
- Konditionierung der Suspension über Nacht (16 h Ruhe),
- erneutes Spülen der Suspension mit  $\text{H}_2$  für 30 min vor der Verwendung.

Die so erhaltene Suspension war also  $\text{H}_2$ -gesättigt, enthielt 3,5 ppm Katalysator, d.h. etwa 5 ppb Pd, 3 mM  $\text{NaHCO}_3$  und 10 ppm Polyacrylsäure (PAS) zur Stabilisierung der NT und hatte einen pH-Wert von 8,5. Vor Beginn der Messungen wurden 10 ppm MCB zugegeben.

Für die Hydrodefluorierung wurden reine Pd-NT verwendet, die wie folgt hergestellt wurden:

- Herstellung einer Stammlösung, in der etwa 70 mg Palladiumacetat in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst wurde,
- Zugabe einer definierten Menge der Stammlösung in eine 3 mM  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,
- Spülen dieser Lösung mit  $\text{H}_2$ -Gas für 30 Minuten im US-Bad, um die  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen zu reduzieren, Pd-NT zu erhalten und die Suspension mit  $\text{H}_2$  zu sättigen,

- Zugabe von 100 ppm PAS (2 kDa Masse der einzelnen Moleküle), um die NT zu stabilisieren.

Die so erhaltenen Suspensionen mit Pd-Konzentrationen zwischen 2 und 3 ppm waren ebenfalls  $H_2$ -gesättigt und hatten einen pH-Wert von 8,5. Vor den Messungen wurden 10 ppm MFB zugegeben.

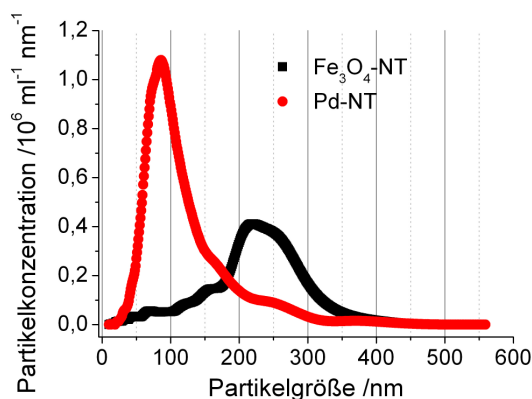


Abbildung 5.13: Partikelgrößenverteilung von den reinen Pd- (rot) und Magnetit-NT (schwarz)

Form vorgelegen haben.

Die Partikelgrößenverteilung in den erhaltenen NT-Suspensionen wurde mit einem Nano-Tracker (LM10 von NanoSight) bestimmt. Sie ist für reine Pd-NT und Pd auf Magnetit in der Abbildung 5.13 dargestellt. Während die hergestellten Pd-NT eine relativ schmale Verteilung der Partikeldurchmesser zwischen 50 und 150 nm zeigten, ergab sich eine deutlich breitere Verteilung zwischen 20 und 400 nm für die Magnetit-NT. Da die Ausgangsgröße der Magnetit-NT zwischen 20 und 30 nm lag, müssen diese in den erhaltenen Suspensionen überwiegend in aggregierter

### B.3 Ergebnisse der Untersuchungen mit Pd auf Magnetit

In der Abbildung 5.14 wird die Aktivität zweier NT-Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In beiden Fällen wurde die Suspension im Zeitbereich zwischen 200 und 300 min 30-mal für je eine Minute dem RW-Feld ausgesetzt und dazwischen abgekühlt, um näherungsweise konstante Temperaturen zu erhalten. Im ersten Fall (links) ergab sich ein Verschwinden der Aktivität während der RW-Behandlung, wobei sie sich im Anschluss an die Behandlung in unveränderter Höhe fortsetzte. Das heißt, der Katalysator wurde hier durch die RW-Behandlung reversibel deaktiviert.

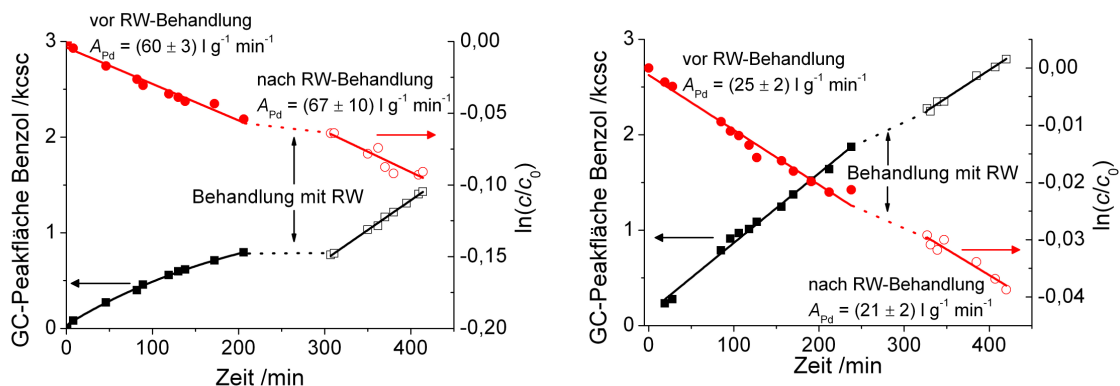


Abbildung 5.14: Aktivität des Katalysators vor, während und nach der Behandlung zweier Suspensionen mit RW

Da dieser Befund überraschend war, wurde das Experiment wiederholt, welches durch den zweiten Fall (rechts in Abbildung 5.14) repräsentiert wird. In diesem ergab sich le-

diglich eine kleine Verminderung der Aktivität während der RW-Behandlung, welche durch eine etwas zu starke Kühlung zwischen den Behandlungsphasen erklärt werden kann. Diese beiden Experimente zeigten bzgl. möglicher Effekte auf die Aktivität von NT widersprüchliche Ergebnisse, die bisher nicht ausgeräumt werden konnten. Allerdings ist daraus bereits ersichtlich, dass es für das untersuchte Modellsystem zu keiner bedeutenden Steigerung der katalytischen Aktivität durch die Einstrahlung von RW-Feldern kommt.

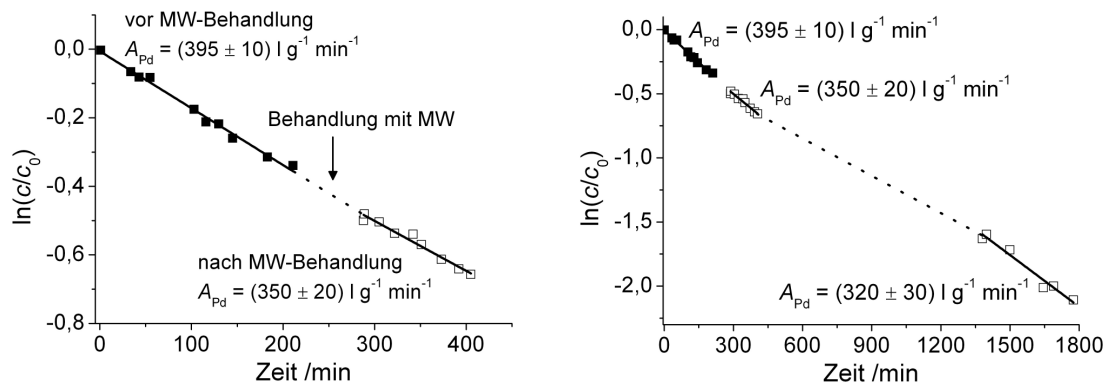


Abbildung 5.15: Aktivität des Katalysators vor, während und nach der Behandlung der Suspension mit MW (links) und über längere Zeit (rechts)

Auch bei der MW-Behandlung wurden die Proben 30-mal für je eine Minute dem MW-Feld ausgesetzt und anschließend im Eisbad zurückgekühlt. Für die MW-Einstrahlung wurde kein signifikanter Einfluss auf die Reaktionskinetik gefunden, wie der Abbildung 5.15 (links) zu entnehmen ist. Die anfängliche Aktivität der mit MW behandelten Probe hat sich während der Langzeitmessung (siehe Abbildung 5.15 rechts) nur wenig vermindert. Deshalb kann gesagt werden, dass die MW-Einstrahlung weder einen kurzfristigen noch einen längerfristigen Einfluss auf die Aktivität der NT ausübte. Die leicht verminderte Aktivität bei der Langzeitmessung im Bereich von 300 bis 1300 min kann durch die Temperaturabsenkung im Labor über Nacht erklärt werden. Allerdings zeigte ein Wiederholungsexperiment mit einer Suspension (zufällig) geringerer Aktivität ein

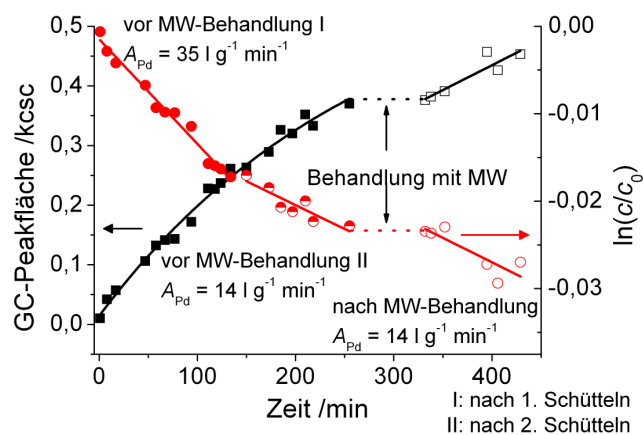


Abbildung 5.16: Kurzfristiges Verschwinden der Aktivität des Katalysators während der MW-Einstrahlung

kurzfristiges Verschwinden der Aktivität, welche nach dem Abschalten des Feldes wiederhergestellt wurde. Dies ist in der Abbildung 5.16 im Zeitraum von 250 bis 350 min zu sehen. Da in dieser Probe nur geringe Umsetzungsgrade realisiert wurden, scheinen die Messwerte teilweise stark zu streuen. Dies ist der geringen Aktivität dieser Suspension geschuldet. Für die Erklärung des Phänomens gibt es bisher keine Ansätze.

Abbildung 5.17 demonstriert den kurzfristigen und längerfristigen Effekt der US-Behandlung auf die Aktivität der NT. Durch eine 30 min dauernde Behandlung der Suspension mit US wurde die Aktivität des Katalysators in etwa halbiert. D.h. die US-Behandlung der stabilisierten NT hat einen unmittelbaren negativen Einfluss auf ihre Aktivität, welcher nicht reversibel ist. Dabei zeigte die Langzeitmessung eine weitere Abnahme der Aktivität mit der Zeit, welche allerdings nicht zweifelsfrei auf die US-Behandlung zurückzuführen war. Es ist aber möglich, dass durch die US-Behandlung ein Desaktivierungsprozess der NT gestartet wurde, welcher sich mit der Zeit fortsetzte. Dies gilt vor allem vor dem Hintergrund, dass die meisten Suspensionen aus stabilisierten NT eine über 5 Stunden konstante Aktivität zeigten.

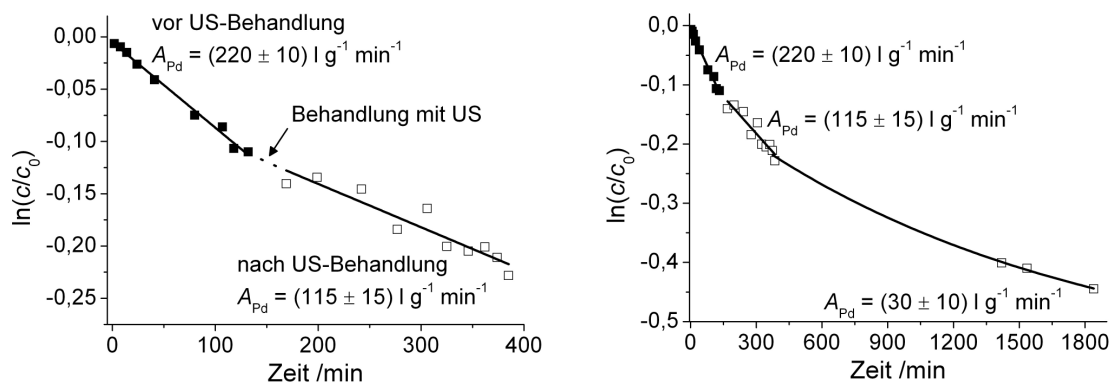


Abbildung 5.17: Aktivität des Katalysators vor, während und nach der Behandlung der Suspension mit US (links) und die Langzeitstabilität (rechts)

Des Weiteren wurden Versuche zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der RG der NT gemacht, die hier nicht näher erläutert werden. Aus ihnen geht aber hervor, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer signifikanten Steigerung der Aktivität relativ zur Basistemperatur führt. Da eine solche Erhöhung der Aktivität von keinem der drei Felder bewirkt wurde, kann eine Überhitzung der NT durch externe Felder sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Wenn der Wärmedurchgangskoeffizient für NT größenordnungsmäßig bekannt wäre, könnte gar eine Energieabsorption durch die NT ausgeschlossen werden, wie es in [3] für leitende Au-NT nachgewiesen wurde.

## B.4 Ergebnisse der Untersuchungen mit reinen Pd-Nanoteilchen

Um mit reinen Pd-NT bei Konzentrationen von 2 bis 3 ppm arbeiten zu können, wurde als Modellreaktion nicht mehr die Hydrodechlorierung von MCB, sondern die Hydrodefluorierung von MFB gewählt. Aus [88] ist bekannt, dass Katalysatoren aus Pd viel langsamer (Faktor  $10^5$ ) mit MFB als mit MCB reagieren. So brauchte die Katalysatorkonzentration nicht zu schwerer handhabbaren Mengen vermindert zu werden, um ähnlich hohe RG wie mit dem geträgerten Katalysator zu erhalten.

Eine Pd-NT-Suspension mit  $A_{Kat,Pd} = 0,032 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  wurde zehnmal für je eine Minute dem RW-Feld (mit 400 W HF-Leistung und etwa 3 kV HF-Spannung) ausgesetzt und dazwischen abgekühlt, so dass sich eine mittlere Temperatur der Suspension von  $23,5^\circ\text{C}$  ergab. In dieser Zeit war  $A_{Kat,Pd} = 0,030 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . In den nachfolgenden 16 h

blieb dieser Aktivitätswert erhalten, wobei die Suspension bei 22 °C gelagert wurde. D.h. es ergaben sich keine Hinweise auf bedeutende Einflüsse des RW-Feldes auf die Aktivität der Pd-NT.

Eine Pd-Suspension mit einer Anfangsaktivität  $A_{\text{Kat,Pd}} = 0,029 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei 20 °C wurde zehnmal für eine Minute dem MW-Feld mit einer mittleren Leistung von 200 W ausgesetzt und dazwischen abgekühlt. Während der Behandlungszeit lag die Katalysatoraktivität bei  $0,037 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und war damit nur wenig erhöht gegenüber dem Anfangswert, was auf eine leicht höhere Temperatur schließen lässt. In den folgenden 16 h blieb die Aktivität nahezu unverändert bei einem Wert von  $A_{\text{Kat,Pd}} = 0,034 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei 20,5 °C. Damit konnten diese Experimente keinen Einfluss von MW-Feldern auf die Aktivität von Pd-NT aufzeigen.

Zur Untersuchung des Einflusses von US wurde eine 2 ppm Pd-Suspension für 30 min einem US-Feld ausgesetzt und weitere 30 min ruhen gelassen. In diesem Zeitraum hatte der Katalysator eine Aktivität  $A_{\text{Kat,Pd}} = 0,025 \text{ l g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Die nachfolgende Langzeituntersuchung über 16 h zeigte eine Abnahme der Aktivität um den Faktor 7. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Experimenten mit dem geträgerten Katalysator, die eine deutliche Desaktivierung durch die US-Behandlung aufzeigten. Dies ist nicht leicht verständlich, da gerade die US-Behandlung zur Dispergierung von NT eingesetzt wird. Möglicherweise spielt die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs eine Rolle oder die ursprüngliche Stabilisierung der NT wird durch die lange US-Behandlung von 30 min in einer Art geschädigt, die über mehrere Stunden zur Desaktivierung führt.

Das Konzept eines chemischen Thermometers ist ein interessanter Ansatz um die effektive Temperatur von NT zu bestimmen. Dabei treten allerdings Probleme auf, die für einen effektiven Einsatz der Methode beherrscht werden müssen. Die große Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der katalytischen Aktivität von der Temperatur der Suspension führt zu Problemen bei der Interpretation der Ergebnisse bzgl. des Einflusses von externen Feldern, die in der Regel die Temperatur erhöhen. Ideal wäre es, wenn man die Temperatur der Suspension trotz des Feldeinflusses konstant halten könnte. Eine Temperierung der Suspension wäre zwar mit einem gesteigerten experimentellen Aufwand verbunden, würde aber eindeutig die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Feldeinflusses aufzeigen. Beispielsweise könnte die Suspension in einem Kreislauf bei relativ hohen Flüssen rotieren, der die Temperierung ermöglicht und sie lokal dem externen Feld aussetzt. So könnte die RG mit und ohne Feld verglichen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die durchgeführten Experimente keine Aktivitätssteigerungen der Katalysatoren durch externe RW-, MW- und US-Felder gezeigt haben. Eine lokale Überhitzung der NT ist damit praktisch ausgeschlossen. Mögliche Effekte auf die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Katalysator- und Edukt-Teilchen sind unwahrscheinlich bzw. führten im Falle der Anwesenheit zu keiner Beeinflussung der RG. Allerdings gab es einzelne, nicht reproduzierbare Effekte von Radio- und Mikrowellen, welche ein Verschwinden der Aktivität, d.h. eine reversible Inhibierung, während der Bestrahlung nahelegen.



## Literaturverzeichnis

- [1] Y. Xu, M. Mahmood, Z. Li, et al. (2008): "Cobald nanoparticles coated with graphitic shells as localized radio frequency absorbers for cancer therapy", Nanotechnology **19**(43), 435102.
- [2] J. Cardinal, J. R. Klune, E. Chory, G. Jeyabalan, J. S. Kanzius, M. Nalesnik and D. A. Geller (2008): "Noninvasive radiofrequency ablation of cancer targeted by gold nanoparticles", Surgery **144**(2), 125-132.
- [3] D. Li, Y. S. Jung, S. Tan, H. K. Kim, E. Chory and D. A. Geller (2011): "Negligible absorption of radiofrequency radiation by colloidal gold nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science **358**(1), 47-53.
- [4] R. Roy, M. Rao and J. Kanzius (2008): "Observations of polarised RF radiation catalysis of dissociation of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions", Materials Research Innovations **12**(1), 3-6.
- [5] Wikipedia: "Kanzius RF Therapy" erhalten am 11.04.2011 von [http://en.wikipedia.org/wiki/Kanzius\\_RF\\_Therapy](http://en.wikipedia.org/wiki/Kanzius_RF_Therapy).
- [6] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King and Y. Wang (2009): "An overview of hydrogen production technologies", Catalysis Today **139**(4), 244-260.
- [7] H. Conrads and M. Schmidt (2000): "Plasma generation and plasma sources", Plasma Sources Science and Technology **9**(4), 441-454.
- [8] T. Maehara, S. Honda, C. Inokuchi, et al. (2011): "Influence of conductivity on the generation of a radio frequency plasma surrounded by bubbles in water", Plasma Sources Science and Technology **20**(3), 034016.
- [9] R. J. Goldston and P. H. Rutherford (1995): "Introduction to Plasma Physics", Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing.
- [10] P. A. Sturrock (1994): "Plasma Physics - An introduction to the theory of astrophysical, geophysical, and laboratory plasmas", Cambridge, Cambridge University Press.
- [11] F. Holzer (2003): "Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma", Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/03/04H049/index.htm>

- [12] P. Bruggeman, C. Leys and J. Vierendeels (2007): "Experimental investigation of dc electrical breakdown of long vapour bubbles in capillaries", Journal of Physics D **40**(7), 1937-1943.
- [13] P. Bruggeman, J. Degroote, C. Leys and J. Vierendeels (2008): "Electrical discharge in the vapour phase in liquid-filled capillaries", Journal of Physics D **41**(19), 194007.
- [14] S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota, T. Maehara and H. Yamashita (2011): "Internal conditions of a bubble containing radio-frequency plasma in water", Plasma Sources Science and Technology **20**(3), 034020.
- [15] M. J. Kirkpatrick and B. R. Locke (2005): "Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge", Industrial & Engineering Chemistry Research **44**(12), 4243-4248.
- [16] P. Bruggeman and C. Leys (2009): "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids", Journal of Physics D **42**(5), 053001.
- [17] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta (1999): "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catalysis Today **53**(1), 51-59.
- [18] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez and E. Garcia-Calvo (2000): "Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art", Water Research **34**(2), 366-377.
- [19] C. Zwiener and F. H. Frimmel (2000): "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water", Water Research **34**(6), 1881-1885.
- [20] W.-x. Zhang (2003): "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview", Journal of Nanoparticle Research **5**(3-4), 323-332.
- [21] H. Hildebrand, K. Mackenzie and F.-D. Kopinke (2008): "Novel nano-catalysts for wastewater treatment", Global NEST Journal **10**(1), 47-53.
- [22] D. Eisenberg and W. Kauzmann (2006): "The Structure and Properties of Water", Oxford, Oxford University Press.
- [23] P. W. Atkins and J. de Paula (2006): "Physikalische Chemie", Weinheim, Wiley-VCH.
- [24] R. Mattern: "Ionenverteilung in einer Lösung" erhalten am 19.10.2011 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Debye-Hückel-Theorie>.



- [25] P. Debye and E. Hückel (1923): "Zur Theorie der Elektrolyte", Physikalische Zeitschrift **24**(9), 185-206.
- [26] K. Rauscher and R. Friebe (2000): "Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis", Frankfurt am Main, Harry Deutsch.
- [27] H. M. Villullas and E. R. Gonzalez (2005): "A General Treatment for the Conductivity of Electrolytes in the Whole Concentration Range in Aqueous and Nonaqueous Solutions", Journal of Physical Chemistry B **109**(18), 9166-9173.
- [28] A. de Diego, A. Usobiaga, L. A. Fernández and J. M. Madariaga (2001): "Application of the electrical conductivity of concentrated electrolyte solutions to industrial process control and design: from experimental measurement towards prediction through modelling", Trends in Analytical Chemistry **20**(2), 65-78.
- [29] D. E. Goldsack and R. Franchetto (1977): "The viscosity of concentrated electrolyte solutions. I. Concentration dependence at fixed temperature", Canadian Journal of Chemistry **55**(6), 1062-1072.
- [30] E. R. Likhachev (2003): "Dependence of Water Viscosity on Temperature and Pressure", Technical Physics **48**(4), 514-515.
- [31] A. K. Lyashchenko and I. M. Karataeva (2010): "The Activity of Water and Permittivity of Aqueous Solutions of Electrolytes", Russian Journal of Physical Chemistry A **84**(2), 320-328.
- [32] H. G. L. Coster, T. C. Chilcott and A. C. F. Coster (1996): "Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures", Bioelectrochemistry and Bioenergetics **40**, 79-98.
- [33] J. H. Ambrus, C. T. Moynihan and P. B. Macedo (1972): "Conductivity Relaxation in a Concentrated Aqueous Electrolyte Solution", Journal of Physical Chemistry **76**(22), 3287-3295.
- [34] N. Agmon (1996): "Tetrahedral Displacement: The Molecular Mechanism behind the Debye Relaxation in Water", Journal of Physical Chemistry **100**(3), 1072-1080.
- [35] U. Kaatze (1993): "Dielectric spectroscopy of aqueous solutions. Hydration phenomena and hydrogen-bonded networks", Journal of Molecular Liquids **56**, 95-115.
- [36] J. Barthel, R. Buchner and M. Münsterer (1995): "Electrolyte Data Collection Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions", Frankfurt/Main, Dechema.

- [37] K. Nörtemann, J. Hilland and U. Kaatz (1997): "Dielectric Properties of Aqueous NaCl Solutions at Microwave Frequencies", Journal of Physical Chemistry A **101**(37), 6864-6869.
- [38] A. S. Lileev, D. V. Loginova and A. K. Lyashchenko (2007): "Dielectric properties of aqueous hydrochloric acid solutions", Mendeleev Communication **17**(6), 364-365.
- [39] R. Buchner, G. Hefter, P. M. May and P. Sipos (1999): "Dielectric Relaxation of Dilute Aqueous NaOH, NaAl(OH)<sub>4</sub>, and NaB(OH)<sub>4</sub>", Journal of Physical Chemistry B **103**(50), 11186-11190.
- [40] A. K. Lyashchenko and A. Y. Zasetsky (1998): "Complex dielectric permittivity and relaxation parameters of concentrated aqueous electrolyte solutions in millimeter and centimeter wavelength ranges", Journal of Molecular Liquids **77**(1-3), 61-75.
- [41] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen (1996): "Concentration Effects in Aqueous NaCl Solutions. A Molecular Dynamic Simulation", Journal of Physical Chemistry **100**(40), 16410-16418.
- [42] J. Barthel, R. Buchner, P.-N. Eberspächer, M. Münsterer, J. Stauber and B. Wurm (1998): "Dielectric Relaxation Spectroscopy of Electrolyte Solutions. Recent Developments and Prospects", Journal of Molecular Liquids **78**, 83-109.
- [43] J. Barthel and R. Buchner (1991): "High frequency permittivity and its use in the investigation of solution properties", Pure and Applied Chemistry **63**(10), 1473-1482.
- [44] P. Debye (1929): "Polar Molecules", New York, Chemical Catalog.
- [45] R. Buchner, G. Hefter and P. M. May (1999): "Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions", Journal of Physical Chemistry A **103**(1), 1-9.
- [46] M. Chaplin: "Water structure and science" erhalten am 19.10.2011 von <http://www.lsbu.ac.uk/water/>.
- [47] F. Kohlrausch (1968): "Praktische Physik", Stuttgart, B. G. Teubner.
- [48] U. Roland, C. P. Renschen, D. Lippik, F. Stallmach and F. Holzer (2003): "A New Fiber Optical Thermometer and Its Application for Process Control in Strong Electric, Magnetic, and Electromagnetic Fields", Sensor Letters **1**(1), 93-98.

- [49] National Institute of Standards and Technology: "NIST Chemistry WebBook" erhalten am 18.11.2011 von <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [50] G. C. Allred and E. M. Woolley (1981): "Heat capacities of aqueous HCl, NaOH, and NaCl at 283.15, 298.15 and 313.15 K:  $\Delta C_p^0$  for ionization of water", Journal of Chemical Thermodynamics **13**(2), 147-154.
- [51] G. C. Allred and E. M. Woolley (1981): "Heat capacities of aqueous acetic acid, sodium acetate, ammonia, and ammonium chloride at 283.15, 298.15, and 313.15 K:  $\Delta C_p^0$  for ionization of acetic acid and for dissociation of ammonium ion", Journal of Chemical Thermodynamics **13**(2), 155-164.
- [52] M. Laliberté (2009): "A Model for Calculating the Heat Capacity of Aqueous Solutions, with updated Density and Viscosity Data", Journal of Chemical & Engineering Data **54**(6), 1725-1760.
- [53] S. B. Rempe and L. R. Pratt (2000): "The hydration number of  $\text{Na}^+$  in liquid water", [arXiv:physics/0006026](https://arxiv.org/abs/physics/0006026).
- [54] A. von Hippel (1988): "The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and Aqueous Solutions, and their Interpretation", IEEE Transactions on Electrical Insulation **23**(5), 801-816.
- [55] P. Debye and H. Falkenhagen (1928): "Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bei starken Elektrolyten", Physikalische Zeitschrift **29**(5), 121-132.
- [56] P. Debye and H. Falkenhagen (1928): "Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte", Physikalische Zeitschrift **29**(13), 401-426.
- [57] J. E. Anderson (1994): "The Debye-Falkenhagen effect: experimental fact or fiction?", Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**(Part 2), 1190-1194.
- [58] M. Hayashi (2004): "Temperature-Electrical Conductivity Relation of Water for Environmental Monitoring and Geophysical Data Inversion", Environmental Monitoring and Assessment **96**(1-3), 119-128.
- [59] M. E. Franke, U. Simon, F. Roessner and U. Roland (2000): "Influence of spilt-over hydrogen on the electrical properties of H-ZSM-5", Applied Catalysis A **202**(2), 179-182.
- [60] C. S. Dutcher, A. S. Wexler and S. L. Clegg (2010): "Surface Tensions of Inorganic Multicomponent Aqueous Electrolyte Solutions and Melts", Journal of Physical Chemistry A **114**(46), 12216-12230.

- [61] A. M. El-Awad, R. M. Gabr and M. M. Girgis (1991): "Kinetics and mechanism of thermal decomposition of magnesium perchlorate catalysed by metal metavanadate additives", Thermochimica Acta **184**(2), 205-212.
- [62] "Sicherheitsdatenblatt Ammoniumchlorid" erhalten am 07.11.2011 von [http://www.hedinger.de/uploads/media/Ammoniumchlorid\\_v003.pdf](http://www.hedinger.de/uploads/media/Ammoniumchlorid_v003.pdf).
- [63] S. M. Pimblott, J. A. LaVerne and A. Mozumder (1996): "Monte Carlo Simulation of Range and Energy Deposition by Electrons in Gaseous and Liquid Water", Journal of Physical Chemistry **100**(20), 8595-8606.
- [64] P. Bruggeman, J. Degroote, J. Vierendeels and C. Leys (2008): "DC-excited discharges in vapor bubbles in capillaries", Plasma Sources Science and Technology **17**(2), 025008.
- [65] Y. Itikawa and N. Mason (2005): "Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules", Journal of Physical and Chemical Reference Data **34**(1), 1-22.
- [66] M. L. McGlashan (1979): "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units", Pure and Applied Chemistry **51**(1), 1-41.
- [67] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon (1965): "The Identification of Molecular Spectra", London, Chapman & Hall Ltd.
- [68] A. K. Shuaibov, A. A. General, V. A. Kel'man and I. V. Shevera (2008): "The Emission Characteristic of Low-Pressure Water Vapour Discharge UV Emitters", Technical Physics Letters **34**(7), 588-590.
- [69] M. A. Khodorkovskii, S. V. Murashov, T. O. Artamonova, et al. (2009): "Excitation of water molecules by electron impact with formation of OH-radicals in the  $A^2\Sigma^+$  state", Journal of Physics B **42**(21), 215201.
- [70] R. S. Schappe and E. Urban (2006): "Cross sections for OH transition due to electron impact on water molecules", Physical Review A **73**, 052702.
- [71] S. A. Trushin, W. E. Schmid and W. Fuß (2009): "A time constant of 1.8 fs in the dissociation of water excited at 162 nm", Chemical Physics Letters **468**(1-3), 9-13.
- [72] H. T. Liu, J. P. Müller, M. Beutler, et al. (2011): "Ultrafast photo-excitation dynamics in isolated, neutral water clusters", Journal of Chemical Physics **134**, 094305.

- [73] M. Rubio, L. Serrano-Andrés and M. Merchán (2008): "Excited states of the water molecule: Analysis of the valence and Rydberg character", Journal of Chemical Physics **128**, 104305.
- [74] M. Yousfi and M. D. Benabdessadok (1996): "Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia", Journal of Applied Physics **80**(12), 6619-6630.
- [75] H. Winterling, H. Haberkern and P. Swiderek (2001): "Electron-induced reactions in thin films of cyclopropane", Physical Chemistry Chemical Physics **3**(20), 4592-4599.
- [76] C. Sugama, F. Tochikubo and S. Uchida (2006): "Glow Discharge Formation over Water Surface at Saturated Water Vapor Pressure and Its Application to Wastewater Treatment", Japanese Journal of Applied Physics **45**, 8858-8863.
- [77] K. Kitano, H. Aoki and S. Hamaguchi (2006): "Radio-Frequency-Driven Atmospheric-Pressure Plasmas in Contact with Liquid Water", Japanese Journal of Applied Physics **45**, 8294-8297.
- [78] J. Staudinger and P. V. Roberts (1996): "A critical review of Henry's law constants for environmental applications", Critical Reviews in Environmental Science and Technology **26**(3), 205-297.
- [79] "Sicherheitsdatenblatt Tetrahydrofuran" erhalten am 11.11.2011 von <http://www.agwinter.chemie.uni-konstanz.de/data/SS10/Sicherheitsdatenblaetter/Tetrahydrofuran.pdf>.
- [80] S. Cabani, G. Conti and L. Lepori (1971): "Thermodynamic study on aqueous dilute solutions of organic compounds", Transactions of the Faraday Society **67**(0), 1943-1950.
- [81] P. Dagaut, M. McGuinness, J. M. Simmie and M. Cathonnet (1998): "The Ignition and Oxidation of Tetrahydrofuran: Experiments and Kinetic Modeling", Combustion Science and Technology **135**(1-6), 3-29.
- [82] K. Yasuoka, K. Sasaki and R. Hayashi (2011): "An energy-efficient process for decomposing perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids using dc plasmas generated within gas bubbles", Plasma Sources Science and Technology **20**(3), 034009.
- [83] J. Hine, A. M. Dowell Jr. and J. E. Singley Jr. (1956): "Carbon Dihalides as Intermediates in the Basic Hydrolysis of Haloforms. IV. Relative Reactivities of Haloforms", Journal of the American Chemical Society **78**(2), 479-482.

- [84] T. Hirth and E. U. Franck (1994): "Hydrolyse und Oxidation von Halogenkohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser bei hohen Drücken", Chemie Ingenieur Technik **66**(10), 1355-1358.
- [85] Y. Ralchenko, A. E. Kramida and J. Reader: "NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0)" erhalten am 11.04.2011 von <http://physics.nist.gov/asd3>.
- [86] H. Hildebrand (2009): "Chancen und Risiken von nanoskaligen Katalysatoren zur Wasserreinigung", Technische Bergakademie Freiberg, ISSN 1860-0387
- [87] M. O. Nutt, K. N. Heck, P. Alvarez and M. S. Wong (2006): "Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination", Applied Catalysis B: Environmental **69**(1-2), 115-125.
- [88] K. Mackenzie, H. Frenzel and F.-D. Kopinke (2006): "Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition", Applied Catalysis B: Environmental **63**(3-4), 161-167.

# Danksagung

In einem Zeitraum von etwa drei Jahren durfte ich im Department TUCHEM des UFZ arbeiten, mich mit den vorhandenen analytischen Verfahren vertraut machen und habe dabei viel Neues dazugelernt. Bei allen Menschen, mit denen ich dabei in Kontakt gekommen bin, möchte ich mich herzlich bedanken. Sie haben zum Gelingen der in dieser Dissertation zusammengefassten Ergebnisse beigetragen.

Für die sehr gute wissenschaftliche Betreuung während und die vorangegangene Ermöglichung des Arbeitens an dem Promotionsthema möchte ich mich bei Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke und Dr. Ulf Roland bedanken. Sie haben mich stets bei der Lösung physikalischer und chemischer Probleme unterstützt, auf Schwächen von experimentellen Ansätzen hingewiesen, auf Verbesserungsmöglichkeiten verwiesen, neue Experimente angeregt und mir darüber hinaus bei der Ausarbeitung des Manuskripts ihre Hilfe gewährt.

Ich danke Prof. Dr. Marius Grundmann, der mir als Betreuer innerhalb der Graduiertenschule BuildMoNa zur Seite stand und mir aufgrund seiner Freiheit- und Selbstständigkeit-gewährenden Art das schnelle Vorankommen ermöglichte.

Dr. Frank Holzer, Dr. Ulf Trommler und Birgit Forkert möchte ich als hochfrequentierte Unterstützer bei kleinen und großen Problemen hervorheben, die insbesondere den Laboralltag und das Experimentieren betreffen. Insbesondere Dr. Frank Holzer hat mich bei der Realisierung kniffliger experimenteller Aufbauten unterstützt.

Ich danke Dr. Jürgen Pörschmann und Dr. Carsten Rabe, die mir mit ihren individuellen Kenntnissen auf den Gebieten der GC-MS-Analyse bzw. der Simulation von elektromagnetischen Feldern geholfen haben.

Abschließend möchte ich meinen Dank an Prof. Dr. Bernd Abel, Dr. Ralf Hermann und Dr. Tilmann Häupl richten, die mir die Durchführung spektroskopischer Untersuchungen des emittierten Lichts ermöglichten und in fruchtbaren Diskussionen zur Aufklärung des Phänomens beitrugen.

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich versichere hiermit,

- dass die vorliegende Dissertation ohne unzulässige Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt und dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken in der Arbeit als solche kenntlich gemacht wurden,
- dass mir bei der Auswahl und Auswertung des wissenschaftlichen Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts Unterstützungsleistungen von Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke, Dr. Ulf Roland und Dr. Frank Holzer gewährt wurden,
- dass ich keine unzulässigen Unterstützungsleistungen, geldlich wie unentgeltlich, in Anspruch genommen habe,
- dass die vorliegende Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke der Promotion vorgelegt und in ihrer Gesamtheit noch nicht veröffentlicht wurde und
- dass keine früheren Promotionsversuche stattgefunden haben.

Leipzig, 4. November 2012

Jens Schneider